

Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Química

Área de Concentração: Engenharia de Processos

**"OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
FOSFATO DE ALUMÍNIO PARA
PIGMENTAÇÃO"**

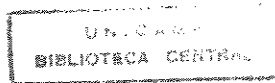
Aluna: Marisa Masumi Beppu

Orientadores:

César Costapinto Santana
Fernando Galembeck

Dissertação submetida à comissão
de pós-graduação da Faculdade de
Engenharia Química - UNICAMP,
como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do grau
de mestre em engenharia química.

Campinas - S.P.
Maio/1996



UNIDADE	BC
CHAMADA:	Unicamp
	B45o
	C.
	28889
	667/96
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
REFCO	R\$ 11,00
DATA	30/10/96
CPD	

M.00094530-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP


B45o Beppu, Marisa Masumi
Obtenção e caracterização de fosfato de alumínio para
pigmentação / Marisa Masumi Beppu.--Campinas, SP:
[s.n.], 1996.

Orientadores: César Costapinto Santana, Fernando
Galembeck.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

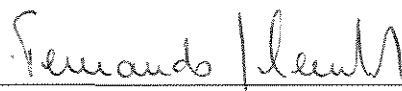
1. Pigmentos. 2. Fosfatos. 3. Sólidos - Propriedades
ópticas. 4. Substâncias amorfas. I. Santana, César
Costapinto. II. Galembeck, Fernando. III. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.
IV. Título.

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Marisa Masumi Beppu e aprovada pela banca examinadora em 24 de maio de 1996.

A handwritten signature in black ink, reading "Cesar Costapinto Santana". The signature is fluid and cursive, with the last name "Santana" being more prominent and stylized.


Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Marisa Masumi Beppu e aprovada pela banca examinadora em 24 de maio de 1996.

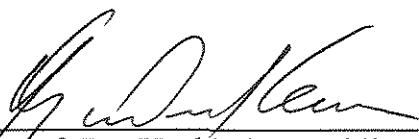
A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Fernando Galembeck', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Fernando Galembeck

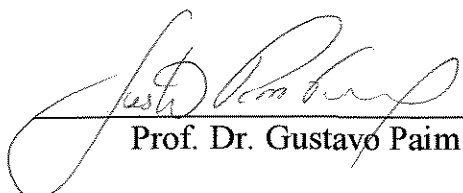
Dissertação defendida e aprovada, em 24 de maio de 1996, pela banca constituída pelos professores:



Prof. Dr. César Costapinto Santana



Prof. Dr. Yoshitaka Gushiken



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

"Deus tenha piedade do
homem de um sonho só."

(Robert H. Goddard)

*Aos meus pais, Minoru e Sumiko;
à minha irmã, Hiromi;*

e ao Marcos,

dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

- Ao Prof. Fernando Galembeck, por toda a orientação, apoio, ensinamentos e oportunidades oferecidas;
- Ao Prof. César Costapinto Santana, pelo apoio e sugestões;
- À Emília, pela amizade e apoio;
- À Prof. Eva Gonçalves Magalhães pela primeira oportunidade na área de pesquisa;
- A todos os meus amigos e colegas que contribuíram, direta ou indiretamente para a realização desta tese;
- Ao CNPq e à FAPESP, pelo apoio financeiro;
- Aos funcionários do IQ e da FEQ da Unicamp;
- E aos meus pais, irmãos e ao Marcos pelo carinho, apoio e compreensão durante todos estes anos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1- INTRODUÇÃO	1
1.1 Pigmentos	1
1.2 Considerações sobre algumas medidas óticas	2
1.3 Dióxido de titânio	5
1.4 Importância dos avanços técnicos no setor de tintas	6
1.5 Pigmentos ocos	7
1.6 Fosfatos e sua disponibilidade	11
1.7 Sobre os sólidos amorfs	12
2- ANTECEDENTES DO PLANO DE PESQUISA	14
3- OBJETIVOS	15
4- METODOLOGIA	16
4.1- Obtenção de fosfatos de alumínio amorfs	16
4.2- Caracterização estrutural e espectroscópica das partículas dos fosfatos obtidos	19
4.2.1- Análise química	19
4.2.2- Espectrofotometria de IV	20
4.2.3- Difractometria de raios-X	20
4.3- Tratamentos térmicos	20
4.3.1- Aquecimento de pós	20
4.3.2- Aquecimento de pastilhas	21
4.4- Microscopia	21
4.4.1- Microscopia ótica	21
4.4.2- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	22
4.4.3- Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	24
4.5- Tratamento de imagem	24
4.6- Análises térmicas	26
4.6.1- Análise termogravimétrica	26
4.6.2- Análise termcondutimétrica	26
4.7- Caracterização da superfície das partículas e modificação da mesma em função de pH, $[Al^{3+}]$, $[PO_4^{3-}]$, e força iônica $[NaCl]$	27
4.7.1- Medidas de área específica	27
4.7.2- Medidas de potencial zeta	28
4.8 - Granulometria, determinação de massa específica e de absorção de óleo	30
4.8.1- Granulometria	30
4.8.2 -Massa específica	32
4.8.3- Medida de absorção de óleo	32
4.9- Preparação e estudo das propriedades óticas de filmes de látex (PVAC e	

acrílico-estirênico) contendo fosfato de alumínio como pigmento	33
4.9.1- Preparação dos filmes	33
4.9.2- Medida de espessura dos filmes	35
4.9.3- Caracterização ótica dos filmes	35
4.9.4- Testes de resistência dos filmes à intempérie	36
4.9.5- Envelhecimento das misturas de látex e pigmento	36
4.10- Tentativas de opacificação de partículas fora de filmes e sem aquecimento	37
5- RESULTADOS EXPERIMENTAIS	38
5.1- Síntese dos fosfatos de alumínio	38
5.2- Caracterização estrutural:	40
5.3- Ensaaios térmicos e análises das características térmicas das amostras	43
5.3.1- Aquecimento de pós e pastilhas de fosfato de alumínio	43
5.3.2- Análise termocondutimétrica	57
5.3.3- Análise termogravimétrica	58
5.4 - Caracterização da superfície das partículas das amostras de fosfato de alumínio	60
5.4.1- Área superficial	60
5.4.2- Análise por EDS	60
5.4.3- Potencial Zeta	62
5.5 -Caracterização granulométrica	68
5.6- Teste de absorção de óleo	70
5.7- Massa específica dos pigmentos e resinas utilizados na preparação de filmes de resina pigmentada	71
5.8- Preparação de filmes pigmentados e determinação de propriedades óticas dos filmes	72
5.8.1- Filmes contendo fosfato de alumínio opacificado a alta temperatura	72
5.8.2- Filmes de fosfato de alumínio sem tratamento a alta temperatura	76
5.8.3- Testes para a proposição de modelo para a formação de vazios em filmes	83
5.9 -Microscopia de varredura das amostras	86
5.10- Influência da intempérie sobre os filmes	88
5.11- Envelhecimento das misturas de látex e pigmento	93
6- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	96
6.1- Estrutura e características dos fosfatos obtidos	96
6.2- Comportamento dos fosfatos sob aquecimento	101
6.3-Propriedades de superfície dos fosfatos de alumínio	105
6.4- Formação dos vazios internos nas partículas	108
6.5- Desempenho ótico dos fosfatos de alumínio	113
6.6- Outras características do fosfato de alumínio	114
7- CONCLUSÃO	117
APÊNDICE A	118
8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- Etapas de preparação de fosfato de alumínio.	18
FIGURA 2.a- Espectros IV das oito amostras de fosfato de alumínio preparadas segundo o plano fatorial. As amostras seguem a mesma numeração das tabelas 1 e 2.	41
FIGURA 2.b- Espectro de IV de fosfato de alumínio (amostra 3) após aquecimento. Condições de aquecimento: a) 500°C, 5 min; b) 400°C, 5 min; c) amostra 3 não-aquecida.	42
FIGURA 3- Difratoograma de RX de fosfato de alumínio (não-aquecidas) Numeração de amostras é similar as das tabela 1 e 2.	43
FIGURA 4- Micrografia eletrônica de varredura de uma superfície de fratura da pastilha (prensada sob 150 kg/cm ² , por 5 min) da amostra 4 aquecida até 800°C por 5 min.	48
FIGURA 5- Micrografias óticas de partículas imersas em Nujol:	
a) partículas de fosfato de alumínio não-aquecidas;	
b) ultramicrografia do mesmo campo de (a);	49
c) partículas de fosfato de alumínio aquecidas (500°C, 5 min) (amostra número 4).	
d) ultramicrografia do mesmo campo de (c);	50
e) partículas de fosfato de alumínio aquecidas (500°C, 5 min) (amostra número 3).	
f) ultramicrografia do mesmo campo de (e).	51
FIGURA 6- Imagens e histogramas de densidade ótica de (a) rutilo; (b) fosfato de alumínio (amostra 3) aquecida a 500°C por 5 min; (c) fosfato de alumínio (amostra 8) aquecida a 550°C por 1 min.	55
FIGURA 7- Imagens em escala colorida. A colorização é artificial e as cores correspondem a diferentes graus de cinzento, conforme a legenda de cores. As imagens desta figura são as mesmas apresentadas, em branco-e-preto, na figura 6.	56
FIGURA 8- Análises termocondutimétricas. a) amostra número 2; b) amostra número 4	57
FIGURA 9- Imagem de MEV de partículas da amostra 3 sem (a) e com (b) aquecimento.	58
FIGURA 10- Análise termogravimétrica das amostras de fosfato de alumínio.	59
FIGURA 11- Espectros de raio-X (EDS) das amostras 3 (a- partícula grande; b- partícula pequena) e 8 (c).	61
FIGURA 12 - Medida de potencial zeta <i>versus</i> pH, variando-se a concentração de sal (● sem adição de Na Cl, ○ [NaCl] = 0,001 M, □ [NaCl] = 0,01 M, △ [NaCl] = 0,1 M), para: a) amostra 3; b) amostra 6; c) amostra 8.	63
FIGURA 13- Medida de potencial zeta <i>versus</i> [Al ³⁺]	
(Os pHs dos diferentes pontos podem ser lidos nas figuras 13.b, 13.d e 13.f: ● adição de Al(NO ₃) ₃ , somente; ○ adição de Al(NO ₃) ₃ a pH mais básico (adição de NaOH)), para:	
a) amostra 3; b) gráfico de potencial zeta <i>versus</i> pH correspondentes às medidas de (a);	
c) amostra 6; d) gráfico de potencial zeta <i>versus</i> pH correspondentes às medidas de (c);	64
e) amostra 8; f) gráfico de potencial zeta <i>versus</i> pH correspondentes às medidas de (e);	65
FIGURA 14- Medida de potencial zeta <i>versus</i> [PO ₄ ³⁻]	

(Os pHs dos diferentes pontos podem ser lidos na figura 14b, 14.d e 14.f: ● adição de NaH_2PO_4 , somente; ○ adição de NaH_2PO_4 a pH mais básico (adição de NaOH); □ adição de NaH_2PO_4 a pH mais ácido (adição de HCl)), para:

a) amostra 3; b) gráfico de potencial zeta versus pH correspondentes às medidas de (a); 65

c) amostra 6; c) gráfico de potencial zeta versus pH correspondentes às medidas de (c);

e) amostra 8; f) gráfico de potencial zeta versus pH correspondentes às medidas de (e); 66

FIGURA 15- a) Medida de potencial zeta *versus* concentração de $[\text{Al}^{3+}]$ da amostra 8.

(● adição de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; ○ envelhecida); b) Gráfico de potencial zeta versus pH correspondentes às medidas de (a). 67

FIGURA 16- Distribuição granulométrica do fosfato de alumínio segundo o Coulter Counter.

a) amostra 3; b) amostra 8. 68

FIGURA 17- Micrografia ótica da amostra 3 dispersa em água. 69

FIGURA 18- Distribuição granulométrica do fosfato de alumínio obtida por microscopia ótica.

a) amostra 3; b) amostra 8. 70

FIGURA 19- Espectro de refletância de filmes de PVAC pigmentados (PVC, pigment volume concentration = 20%) (a) amostra 3; (b) amostra 8. (..... rutilo 100%; ____ rutilo 40%, AlPO_4 60%; — AlPO_4 100%). 75

FIGURA 20.a- Micrografias mostrando a auto-opacificação das partículas de fosfato de alumínio (amostra 8) durante a secagem do filme de látex de PVAC (seqüência no tempo, tempo total: 5 min). (1) $t = 0$ s, (2) $t = 1$ m 20s, (3) $t = 1$ m 31s, (4) $t = 1$ m 33s; (5) $t = 1$ m 36s, (6) $t = 2$ m 16s, (7) $t = 4$ m 00s, (8) $t = 4$ m 05s - imagem de contraste de fase. 77

FIGURA 20.b- Imagens de vídeo mostrando detalhes das fraturas dentro das partículas de fosfato de alumínio (amostra 8) durante a secagem no filme de látex PVAC (seqüência no tempo, tempo total: 2 min). (1) $t = 1$ m; (2) $t = 1$ m 15s; (3) $t = 1$ m 21s; (4) $t = 1$ m 22s; (5) $t = 1$ m 23s; (6) $t = 1$ m 26s; (7) $t = 1$ m 41s; (8) $t = 2$ m 15s. 78

FIGURA 21- Espectro de refletância de filmes de látex pigmentado com mistura de fosfato de alumínio não aquecido (amostra 8) e rutilo (PVC total = 20%). (a) látex acrílico; (b) látex PVAC. Composição do pigmento:

(_____ 100% rutilo; ____ 40% rutilo e 60% fosfato de alumínio; ----- 20% rutilo e 80% fosfato de alumínio; ____ 100% fosfato de alumínio) 79

FIGURA 22- Micrografias óticas do filme de látex contendo 100% fosfato de alumínio (PVC=20%): (a) PVAC; (b) acrílico. 82

FIGURA 23-a) Micrografia de transmissão eletrônica de amostra umedecida em água e seca à temperatura ambiente.

b) Micrografia de transmissão eletrônica da amostra umedecida em solução de cloreto de cetilpiridínio (1%) e seca à temperatura ambiente.

c) Imagem de elétrons monocromáticos ($\Delta E = 89\text{eV}$) do mesmo campo de (b). 85

FIGURA 24- Micrografias eletrônicas de varredura de superfícies de fraturas de partícula de fosfato e polifosfato de alumínio:

a e b) amostra de fosfato de alumínio (P:Al = 1,52 - molar) aquecida a 500°C por 5 min; (partículas encapsuladas em epoxi fraturado por impacto);

c) amostra de fosfato de alumínio (P:Al = 1,04 molar, não aquecida) em filme de PVAC, fraturado por flexão após resfriamento em N₂ líquido (imagem de elétrons secundários);

d) amostra de fosfato de alumínio (P:Al = 1,04 molar, não-aquecida) em filme acrílico, fraturado por flexão após resfriamento em N₂ líquido (imagem de elétrons retroespalhados, back scattered electron image - BEI);

e) amostra de polifosfato de alumínio (P:Al = 1,50 molar, não aquecida) em filme de PVAC, fraturado por flexão após resfriamento em N₂ líquido (imagem de elétrons secundários);

87

FIGURA 25- a) Filmes de acrílico recém preparados. (PVC = 20%)

b) Filmes de acrílico após exposição à intempérie. Os filmes são os mesmos da figura (a) (PVC = 20 %)

c) Filmes de látex PVAC recém preparados. (PVC = 20%)

d) Filmes de látex PVAC após exposição à intempérie. Os filmes são os mesmos da figura (c). (PVC = 20%)

A: filmes de látex acrílico; B: filmes de látex PVAC; 1: filmes com pigmento 100% rutilo; 2: filmes com pigmento 40% rutilo, 60% fosfato de alumínio; 3: filmes com pigmento 20% rutilo, 80% fosfato de alumínio; 4: filmes com pigmento 100% fosfato de alumínio

89

FIGURA 26- Espectro de refletância de filmes de látex após exposição à intempérie, por dois meses, contendo várias proporções em volume de fosfato de alumínio (não-aquecido) e rutilo como pigmento (PVC total = 20%). (a) látex acrílico; (b) látex PVAC. Composição do pigmento:

(_____ 100% rutilo; ____ 40% rutilo e 60% fosfato de alumínio; ----- 20% rutilo e 80% fosfato de alumínio; ____ 100% fosfato de alumínio)

90

FIGURA 27 - Espectro de refletância de filmes de látex preparados com misturas envelhecidas por dois meses, contendo várias proporções em volume de fosfato de alumínio (não-aquecido) e rutilo como pigmento (PVC total = 20%). (a) látex acrílico; (b) látex PVAC.

Composição do pigmento:

(_____ 100% rutilo; ____ 40% rutilo e 60% fosfato de alumínio; ----- 20% rutilo e 80% fosfato de alumínio; ____ 100% fosfato de alumínio)

94

FIGURA 28- Superfície de filmes de PVAC preparados com misturas envelhecidas:

Esquerda: 100% rutilo; Direita: 60% fosfato de alumínio - 40% rutilo

95

FIGURA 29- Modelo esquemático da formação de vazios em:

a) auto-opacificação de partículas em filme de látex, a temperatura ambiente; superior: formação de vazios por fratura; inferior: formação de vazios pelo enrijecimento da superfície seguido de contração da matriz.

b) partículas aquecidas (formação de bolhas).

112

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1- Variáveis no plano fatorial para a preparação de fosfato de alumínio.	17
TABELA 1.2- Concentração dos níveis + e - do plano fatorial.	17
TABELA 2- Composição do fosfato de alumínio sintetizado.	38
TABELA 3- Efeito das variáveis do plano fatorial sobre o rendimento e a composição elementar dos precipitados.	39
TABELA 4- Tabela dos dados de IV.	40
TABELA 5- Características das amostras de fosfato de alumínio, sujeitas a um feixe eletrônico intenso, no microscópio eletrônico de transmissão.	44
TABELA 6- Transformações observadas no fosfato de alumínio em pó sob aquecimento em mufla.	45
TABELA 7- Transformações observadas nas pastilhas de fosfato de alumínio sob aquecimento.	46
TABELA 8- Plano fatorial para os experimentos de aquecimento de pó.	53
TABELA 9- Área superficial do fosfato de alumínio após aquecimento.	60
TABELA 10- Absorção de óleo para algumas amostras de fosfato de alumínio e rutilo.	70
TABELA 11- Massa específica (g/cm^3) do fosfato de alumínio, após aquecimento.	71
TABELA 12- Massa específica e teor de sólidos das resinas usadas.	71
TABELA 13- Propriedades óticas dos filmes de PVAC pigmentados com mistura de rutilo e fosfato de alumínio (4:6 em volume). (PVC, pigment volume concentration = 20 %)	73
TABELA 14- Propriedades óticas dos filmes de látex pigmentados com mistura de fosfato de alumínio não-aquecido e rutilo (PVC=20%).	80
TABELA 15- Resultados dos diversos ensaios de umedecimento e secagem das partículas de fosfato de alumínio. As partículas foram umedecidas em água, em solução 1% de cloreto de cetilpiridínio (1%) e em etanol.	83
TABELA 16- Espessuras e massas dos filmes medidas durante o ensaio sob intempérie.	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PVAC- Poli(acetato de vinila);

PVC- Concentração volumétrica de pigmentos (pigment volume concentration);

MEV- Microscopia eletrônica de varredura;

MET- Microscopia eletrônica de transmissão;

TGA- Análise termogravimétrica;

IV- Infravermelho;

UV- Ultravioleta;

EDS- Análise de raios-X por dispersão de energia (energy dispersive spectrometry ou energy dispersive X-ray microanalysis);

ASTM- American standards test methods;

CIE- Commission International de l'Éclairage ou International Commission on Illumination;

HP- Hiding Power (poder de cobertura);

TS- Tinting strength (poder de tingimento);

PS- Particle size (tamanho de partícula);

KM- Kubelka-Munk;

AAP- Mistura de alumina-fosfato de alumínio;

DTA- Análise térmica diferencial;

CR- Contrast ratio.

RESUMO

Muitos esforços têm sido feitos para se conseguir um sucedâneo do dióxido de titânio, que é considerado o melhor pigmento branco existente, tanto por razões econômicas como pelas exigências de adoção de tecnologias menos poluentes e de menor risco.

Este trabalho trata da obtenção e caracterização de fosfatos de alumínio amorfos e de seu uso como pigmento branco em tintas látex (de PVAC, poli(acetato de vinila, ou estireno-acrílico).

A mistura de soluções aquosas de hidróxido de amônio, fosfato de sódio monobásico e nitrato de alumínio produz fosfatos de alumínio não-estequiométricos, que foram caracterizados por: espectrofotometria de IV, difratometria de raio-X, análise elementar, análise térmica, microscopia (eletrônica de transmissão e varredura, e ótica) e medidas eletroforéticas.

Observou-se que várias relações P:Al podem ser obtidas nestes compostos, que podem assim, apresentar características bastante diversificadas. São verificados desde comportamento refratário (relação P:Al <1,0) até o amolecimento das partículas de pó nas temperaturas superiores a 450°C (P:Al >1,0).

As partículas de fosfato de alumínio amorfo podem apresentar vazios em seu interior, o que produz múltiplas interfaces sólido-ar, que por sua vez, lhes conferem alta capacidade de espalhamento de luz. Estas partículas podem ser usadas como pigmento com bom poder de cobertura, mesmo que o sólido apresente um baixo índice de refração.

Esta tese demonstra a obtenção destes vazios internos por duas vias:

- 1) Tratamento térmico: Aquecendo-se partículas de fosfato de alumínio, ocorre um amolecimento da matriz junto com a liberação de vapores que podem ser aprisionados no interior das partículas, em forma de bolhas;
- 2) Auto-opacificação em filmes (*in situ*): durante a secagem do filme de tinta contendo partículas de fosfato de alumínio, formam-se estruturas ocas com elevado poder de espalhamento de luz. Isto é atribuído à secagem diferencial entre a superfície e o interior do pigmento, que provoca o aparecimento de trincas e múltiplas interfaces com grandes descontinuidades de índice de refração.

No primeiro caso, obtém-se partículas opacas e no segundo, filmes opacos.

Medidas de refletância de filmes de látex pigmentados com fosfato de alumínio mostram que estas partículas podem ser usadas como pigmento branco, substituindo-se o rutilo em até 80%, sem perda significativa do poder de cobertura.

ABSTRACT

Many efforts have been expended in order to obtain replacements or alternatives for titanium dioxide, which has a strong ability to backscatter visible light. This is due to the current need for more economical and technologically "clean" materials.

This dissertation describes the preparation of amorphous aluminum phosphate, characterization and use as a white pigment in latex paints.

The admixture of aqueous solutions of aluminum nitrate, sodium dihydrogen phosphate and ammonium hydroxide yields non-stoichiometrical aluminum phosphates, which were characterized by: IR spectrophotometry; X-ray diffractometry; transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, and optical microscopy; electrophoretal measurements and elemental, thermal and thermalconductimetric analyses.

A broad range of P:Al ratios can be noticed in the precipitates, which display different thermal characteristics: some are refractory up to 1000°C (P:Al ratio <1.0), others soften under heating to 450°C (P:Al ratio >1.0).

The aluminum phosphate particles display voids in the bulk, which are responsible for the refractive index heterogeneity within the particles, imparting them the ability to backscatter light. These particles can be used as a pigment, even though they have a low refractive index.

This work describes the formation of these internal voids by two different ways:

- 1) thermal treatment: the volatilization of water (and other volatile substances) within a viscoelastic matrix (at the heating temperature used) forms closed cells in the particles;
- 2) self-opacification within films (*in situ*): during the drying of the paint film containing aluminum phosphate particles, there is the formation of a rigid external layer around the particles (resulting from the faster drying at the surface than in the bulk). Further bulk condensation induces the formation of cracks and voids.

In the first case, the result is opaque particles; in the second case, opaque films are obtained.

Reflectance measurements of latex films pigmented with aluminum phosphate show the ability of these particles in replacing about 80% of rutile volume, without loosing significant opacity of the film.

1) INTRODUÇÃO

1.1- Pigmentos

Pigmentos são definidos como sólidos de pequeno tamanho de partícula, que podem ser dispersos em um meio onde mantêm-se total ou parcialmente insolúveis, conferindo-lhe capacidade de retroespalhamento de luz. São utilizados em tintas, papéis e outros sistemas aos quais se quer conferir opacidade e/ou cor.

No caso de pigmentos brancos, estas partículas também não apresentam absorção em toda a faixa do visível [1].

A importância dos pigmentos brancos consiste em prover cobertura e opacidade por meio da dispersão de luz.

Geralmente, as superfícies manufaturadas possuem um aspecto pouco atraente, necessitando de um revestimento para melhorar o apelo estético.

Os pigmentos dão a cobertura e cor a um revestimento. Os pigmentos brancos fornecem a alvura e a claridade de quase todas as superfícies de revestimento brancas ou em tons pastéis, com exceção de produtos têxteis e alguns tipos de papel.

Num filme de tinta, quanto menos eficaz for o pigmento, maior deverá ser a espessura do filme, o que aumenta o custo [2].

A maior parte das propriedades óticas de um pigmento é atribuída às suas características físico-químicas (por exemplo, a coloração básica é fixada pela composição química). Porém, certas características do filme, tais como o brilho e a tonalidade, são afetadas não somente pelo hábito cristalino do pigmento e pelas diferenças de índice de refração entre o pigmento e a resina em que está disperso, mas também pelo tamanho e pela forma das partículas [2].

Para atingir a finalidade estética, o pigmento pode dispersar e/ou absorver luz visível. Podem ocorrer vários fenômenos no pigmento [3]:

- 1) dispersão da luz (fornece a aparência branca);
- 2) absorção e dispersão de determinadas faixas de luz, que fornecem as cores;
- 3) absorção total da luz, fornecendo a aparência negra.

Quando há uma total dispersão da luz, em uma superfície, esta apresentar-se-á branca.

A cobertura pode ser obtida por um outro fator além do espalhamento de luz: a absorção. A absorção ótica é decisivamente mais eficaz que a dispersão ótica: daí a necessidade de menor quantidade de pigmento colorido ou preto do que branco para se revestir uma superfície.

Para se conseguir opacidade por espalhamento, os pigmentos de dióxido de titânio são os mais eficientes. Na prática, a opacidade é conseguida através de múltiplas reflexões e refrações causadas pelas partículas de pigmentos. Parte da luz é refletida na superfície, enquanto outra parte é refratada dentro do pigmento e pode então ser novamente refletida ou refratada para fora. Efetivamente, a luz é espalhada em várias direções. A situação se torna mais complicada quando há uma concentração de partículas de pigmento e a luz passa então de uma partícula para outra e, eventualmente, emerge do filme. Um centímetro quadrado de filme pode conter cerca de 30.000.000.000 partículas de pigmento [2].

1.2- Considerações sobre algumas medidas óticas

1.2.1- Parâmetros importantes

À medida que se adiciona pigmento numa tinta, o substrato se torna obscurecido e a cor e a luz refletida são principalmente devidos ao pigmento, mais do que ao substrato. O filme atinge, então, um grau de opacidade. Dependendo da espessura do filme e do tipo de pigmento, assim como sua concentração, o substrato é completamente encoberto.

A capacidade de uma tinta encobrir o substrato é chamada de “hiding power”, poder de cobertura do substrato (HP). É expressa fisicamente em termos de área de substrato obliterada por unidade de volume de tinta, que pode ser branca ou colorida.

Sendo o HP da tinta causado pelo pigmento, este parâmetro é um importante meio de se caracterizar pigmentos.

Os pigmentos usados em tintas opacas têm outra característica fundamental: a capacidade de mudar a cor da tinta, quando nela são adicionados (“tinting strength” ou poder de tingimento do pigmento (TS)). Obviamente HP e TS estão relacionadas.

A capacidade de espalhamento de luz depende de diversos fatores, sendo que um dos fatores principais no caso dos pigmentos brancos é o seu índice de refração (n).

O espalhamento da luz pode ser descrito pela relação de Lorentz [2]:

$$M = \frac{\left(\frac{n_p}{n_o}\right)^2 - 1}{\left(\frac{n_p}{n_o}\right)^2 + 2}$$

Onde: n_p é o índice de refração do pigmento;

n_o é o índice de refração do meio;

M é a função de Lorentz, onde M^2 é proporcional ao poder de cobertura da tinta (normalmente M^2 varia de 0 a 0,20).

Como n_o assume valores normalmente baixos, n_p deve ser o maior possível para se garantir que haja um grande espalhamento de luz pelo filme de tinta.

O n de um dado pigmento depende do comprimento de onda (λ) da luz utilizada e nas substâncias anisotrópicas, depende também do hábito cristalino.

Um outro parâmetro importante, além de HP e TS é o tamanho de partícula (PS). Os pigmentos brancos têm um PS ótimo para o espalhamento de luz, que depende do n do pigmento, e do λ . Na verdade, HP e TS dependem da PS, da forma e do grau de dispersão das partículas, além de outros fatores.

Para se otimizar as propriedades de espalhamento do pigmento, é necessário o controle cuidadoso do tamanho de suas partículas. Muitas técnicas são disponíveis e estão descritas em algumas publicações [4,5].

Balfour [6] mostra que o tamanho ótimo para se espalhar luz é de cerca de metade do comprimento de onda da luz: na prática, entre 0,2 e 0,25 μm , apesar deste valor estar relacionado com a concentração usada. Isto explica porque em certas aplicações, como em plásticos, um tamanho pequeno de partículas é usado, já que a concentração também é necessariamente pequena.

Afastando-se do tamanho ótimo, em ambas as direções, reduz-se a opacidade consideravelmente.

1.2.2- Significância da teoria de Kubelka-Munk (KM) em comparação com outras teorias

A teoria de Mie [7] é utilizada no estudo de espalhamento por parte de partículas pequenas. Esta teoria analisa os fenômenos de espalhamento e absorção em cada partícula. No entanto, ela considera apenas uma partícula isolada das demais. Mesmo para tintas com concentração volumétrica de pigmento (PVC) baixo, uma partícula não pode ser considerada sem a presença das demais.

Além disso, as partículas de pigmento raramente são esféricas e monodispersas. Portanto, esta teoria não permite calcular diretamente HP ou TS.

Para prover uma teoria rigorosa aplicável a problemas práticos, a Teoria de Mie é adaptada ao espalhamento múltiplo, isto é, o espalhamento em meios que contêm elevada concentração de partículas (Vasalos [8] e Richards [9] trabalharam nisso, mas seus resultados não são tão práticos).

Em contraste, a teoria de KM não considera os eventos individuais de espalhamento de cada partícula. Em vez disso, analisa-se a refletância de luz em uma camada de filme, sem a especificação de forma, tamanho ou separação de partículas nesta camada. A teoria completa de KM pode ser encontrada nas referências [10,11].

Esta teoria permite o cálculo direto de HP e TS de tintas. Outras teorias mais completas com mais considerações foram desenvolvidas, mas o grande número de medidas requeridas na prática, e os cálculos complicados, tornam preferencial o uso da teoria de KM. Esta situação é bem representada pelo comentário seguinte, de Judd [2]:

"The complete truth is usually too complicated to be of industrial interest. You can go broke with the truth, if it comes a complicated package. Each work must seek compromise between simplicity and accuracy..."

Os principais parâmetros de KM são K e S, que representam, respectivamente, os coeficientes de absorção e de espalhamento, e dependem da espessura do filme. Todos os parâmetros de KM podem ser obtidos através das medidas de refletância dos filmes.

Na verdade, K e S se devem à cobertura como um todo, mas como os veículos normalmente contribuem pouco, o valor de S pode ser considerado como sendo devido apenas ao pigmento. Este parâmetro apresenta valor alto para dióxido de titânio (TiO_2), baixo para outros sólidos, chamados de extensores, e varia em magnitude nos pigmentos coloridos.

A menos que o veículo seja completamente incolor, o valor de K aumenta com a absorção de luz em ambos, veículo e pigmento. Em qualquer pigmento branco, o valor de K é pequeno, mas nos pigmentos coloridos ou pretos, o valor de K é grande.

Nos casos práticos, normalmente o sistema contém tanto pigmentos coloridos como brancos, extensores e um veículo sensivelmente amarelado.

O valor de S total do sistema é, então, a soma de S de cada componente e similarmente o valor de K é a soma dos K's individuais (relação linear).

1.3- Dióxido de titânio

O espalhamento de luz depende, como mencionamos anteriormente, dentre outros fatores, da diferença de índice de refração do pigmento e da resina (relação de Lorentz).

Entre os pigmentos brancos, o dióxido de titânio (TiO_2) é o paradigma, o pigmento branco por excelência. A razão para a alta eficiência de espalhamento de luz do dióxido de titânio é o alto valor de seu índice de refração, se comparado com o de seus competidores [12]. Como o índice de refração da resina é normalmente baixo, quanto maior o índice de refração do pigmento, maior a capacidade de se espalhar luz por refração e reflexão.

O dióxido de titânio é não somente o pigmento mais utilizado em pinturas como também um dos mais caros. Segundo Balfour e Huchette [6], a grande utilização deste pigmento se deve às suas brancura e opacidade insuperáveis por qualquer outro pigmento branco.

Dennis Reilley [13], vice-presidente da divisão de Pigments and Specialty Chemicals, da Du Pont de Nemours, diz que o consumo de TiO_2 está aumentando rapidamente no mundo inteiro (o crescimento mundial tem sido de 2,5 a 3,0% em peso) e prevê que deve ocorrer um rápido crescimento da demanda de TiO_2 no mínimo pelos próximos três anos. A demanda mundial total em 1994 foi de 3,1 milhões de toneladas, sendo a maior localizada na América do Norte (1,15 milhões de toneladas), vindo em segundo lugar a Europa com 972.000 toneladas e a região Ásia-Pacífico em terceiro, com 664.000 toneladas. Entretanto, o maior aumento de consumo ocorreu na região Ásia-Pacífico.

O principal uso final do TiO_2 tem sido em tintas (58%), plásticos (18%) e papel (13%). Mas novos produtos também contribuíram a este aumento e, apesar do surgimento de muitos materiais de construção que não requerem cobertura decorativa ou protetora, as vendas de tintas e de produtos afins continuam aumentando [14].

Seguindo esta tendência, a Du Pont vai expandir suas instalações de produção do pigmento. Apesar disto, uma carência de TiO_2 é esperada para 1997-99 e o aumento de preços do pigmento que se iniciou em 1993 deve continuar. Atualmente, o dióxido de titânio é vendido a cerca de US\$ 1.800-2.000 por tonelada [15] e o preço na região Ásia-Pacífico tem aumentado anualmente de 22-23%.

O processo de produção do titânio pode se dar por duas formas: via cloreto e via sulfato [12]. Este último, por ser o meio mais nocivo de se produzir TiO_2 , está sendo substituído aos poucos pelo processo via cloreto. Por esta via, tetracloreto

de titânio líquido é fluidizado em um leito na presença de coque a 800-900°C e é oxidado a 1000°C. Note que mesmo este processo não consiste num meio fácil e seguro de obtenção do produto, já que envolve produtos extremamente perigosos e temperaturas altas.

Desse modo, muitos esforços para se conseguir um substituto para o rutilo e anatásio (dióxido de titânio) têm sido feitos. Para isto, explora-se principalmente sistemas com outros mecanismos de espalhamento de luz, uma vez que o índice de refração do dióxido de titânio não deverá ser alcançado pelo de qualquer outro composto.

1.4- Sobre a importância dos avanços técnicos no setor de tintas

A indústria brasileira de tintas tem um pouco mais de um século de existência e corresponde a um grupo de aproximadamente 300 fabricantes, gerando mais de 20.000 empregos e ocupando o terceiro lugar em volume entre os maiores países produtores.

Neste contexto, o mercado de tintas imobiliárias (construção civil) representa a maior fatia das vendas tanto em volume quanto no faturamento total de tintas do mercado. Dentro desta classe, os sistemas aquosos representam atualmente cerca de 70% do volume.

A exigência cada vez maior do uso de tecnologias menos poluentes deve fazer com que esse número aumente devido à substituição gradual de parte dos produtos à base de solventes orgânicos por produtos à base de água ou mesmo por produtos sem solvente.

Os esmaltes aquosos semi-brilhantes e brilhantes deverão ser objeto de importantes desenvolvimentos. A finalidade é conferir-lhes propriedades similares às dos esmaltes sintéticos (brilho, nivelamento, aderência, etc.), mantendo porém as características favoráveis dos sistemas à base de látex: uso de água como solvente, facilidade de aplicação, higiene e segurança durante a aplicação, etc. [16].

Nos últimos 15 anos, houve um acentuado aumento na produção de tintas de emulsões plásticas baseadas em acetato de polivinila e em polímeros similares [17].

Para este mercado industrial, a pesquisa e o desenvolvimento devem procurar atender, a um custo competitivo, às necessidades em termos de qualidade, meio-ambiente, segurança e higiene no trabalho, produtividade na aplicação e secagem, etc. [18].

Portanto, todo esforço aplicado à melhoria da eficiência de pigmentos, seja ótica ou econômica é decisivo e bem-vindo.

Apesar dessa necessidade, Seymour [14] cita que o número de artigos na área da indústria de coberturas e tintas, que empregam cerca de 4% de todos os químicos (segundo o Chemical Abstracts) tem decaído nos últimos tempos (era de 8% em 1979). Talvez um dos motivos seja por se tratar de um ramo industrialmente competitivo, onde não existe um interesse puramente científico em se divulgar imediatamente as pesquisas. Além disso, outras áreas têm crescido muito.

Neste trabalho, abordamos um conceito relativamente novo [19] de pigmento branco, utilizando fosfato de alumínio amorfo. Isto pode representar um avanço principalmente no tocante ao uso de materiais alternativos, cuja eficiência se compare à dos pigmentos convencionais, com custo de produção mais baixo e um processo de fabricação mais seguro e simples.

1.5- Pigmentos ocós

Apesar dos esforços para se substituir TiO_2 , não há, atualmente, um substituto competitivo. Outros sólidos, como barita, caulim e carbonato de cálcio são usados como extensores substituindo parte do pigmento e objetivando a preservação das propriedades óticas dos produtos finais (tintas, coberturas, papéis) mas a preços significativamente mais baixos.

O retroespalhamento de luz tem como responsáveis os gradientes de índice de refração. Logo, não apenas as magnitudes de índice de refração, como também a **forma** do pigmento podem conferir grande poder de espalhar luz. Esta é a base para os estudos de pigmentos ocós ou filmes ocós.

O poder de espalhamento de luz dos sistemas pigmentados com sólidos de alto índice de refração (como o rutilo), no qual as variações de índice de refração do pigmento e da resina são grandes, poderia ser reproduzido por sólidos de baixo índice de refração. Para isto, estes devem apresentar muitos centros espalhadores, ou seja, múltiplas interfaces que apresentem variações de índice de refração [20].

Devido a esse fato, a inclusão de poros fechados de dimensões micrométricas em filmes ou pigmentos é um meio barato de se provocar um aumento no poder de espalhamento de luz dos mesmos.

Os poros fechados são melhores que os abertos. Estes últimos correm o risco de serem fechados, caso a resina penetre nos poros abertos, diminuindo as flutuações de índice de refração. Já os poros fechados são inacessíveis à resina,

formando um mosaico de domínios com diferentes índices de refração, capaz de espalhar luz.

Em certas condições, a adição de microvazios oferece uma eficiência de cobertura maior que um aumento da quantidade do próprio pigmento [21].

O tratamento teórico do espalhamento causado por vazios esféricos na estrutura pigmento-resina, é similar ao utilizado para partículas esféricas em ar [7].

Um estudo teórico sobre coberturas contendo microvazios foi feito por Kerker, Cooke e Ross [22]. São apresentados modelos para três tipos de vazios:

- 1) vazios no interior da partícula;
- 2) vazios entre a partícula de pigmento e a resina;
- 3) vazios no interior da resina.

Existem efeitos sinérgicos que aumentam os coeficientes de espalhamento de luz quando microvazios são incorporados num filme em que pigmentos estão dispersos numa resina. Estes efeitos parecem não diferir significativamente para nenhum dos três modelos, mas os autores se mostram bastante cuidadosos com os resultados e aconselham estudos adicionais incluindo a polidispersidade do pigmento e o uso da luz visível (branca) para se modelar os efeitos de vazios reais em sistemas reais.

Apesar das três possibilidades apresentadas por Kerker et al. [22], os processos atuais de fabricação de pigmentos ou tintas cujo resultado seja um filme final contendo "vazios", seja no interior da partícula, seja entre resina e partícula, ou mesmo somente na resina, não são ainda tão comuns. Os trabalhos científicos nesta área e os produtos comerciais deste tipo disponíveis no mercado ainda representam um pequeno número.

1.5.1- Formação de poros fechados em resina

Um exemplo é o trabalho de J.K.Rankin [23], que forma um filme termorrígido com a cura de partículas precursoras de resina epoxi depositadas sobre o substrato. A forma irregular das partículas permite a retenção do ar intersticial que produz poros fechados no filme. Entretanto, os filmes obtidos apresentam alguns problemas: pouco brilho, devido à interface irregular, e a coalescência ou colapso de bolhas durante a reação, reduzindo o número de poros fechados.

Estudos sobre a estabilidade térmica de coberturas contendo microvazios, preparadas com resinas alquídicas e termoplásticas usando a técnica solvente-não-solvente foram desenvolvidos por Ramaiah e Funke [24]. Eles mostraram que na

presença de resinas alquídicas, os microvazios não são deformados mesmo a temperaturas perto de 210°C.

1.5.2- Formação de poros entre resina e pigmento

Estudos sobre a formação de vazios entre pigmento e resina são ainda escassos. Fishman, Kurtze e Bierwagen [25], estudam as consequências dos vazios que ocorrem quando a cobertura excede o PVC crítico, formando aglomerados de pigmento.

Segundo Stied [26], que fez um estudo parecido, o poder de cobertura (HP) é muito dependente da porosidade do filme. Isto se deve ao fato de interfaces sólido/ar estarem substituindo interfaces sólido/resina. Como o ar possui índice de refração menor, isto promove o efeito de se diminuir o índice de refração do meio em que o pigmento está disperso.

O resultado principal é que um gráfico com HP em função de $s/(s+1)$ é uma reta crescente. Onde s é o espaço entre as partículas de pigmento.

1.5.3- Formação de poros no interior do pigmento

Trata-se dos chamados "hollow pigments", ou pigmentos ocos. Diferentemente das duas situações anteriores, muitas publicações podem ser encontradas nesta área, mas a grande maioria trata de partículas esféricas poliméricas (os "plastic pigments"), já usados em tintas e papéis. Existem algumas publicações ou patentes [27-30] e alguns exemplos de produtos comerciais são Rhopaque OP- 62® (esferas de resina), o Pittment® (com vazios criados por evaporação de solventes), o Spindrift® (esferas de resina contendo vazios e TiO_2) e esferas ocas de copolímero estireno-acrílico [3].

No entanto, partículas similares de natureza inorgânica são ainda raras.

A introdução de partículas poliméricas ocas na tecnologia de tintas levou os fabricantes de tintas a usarem esta tecnologia, com sucesso, para diminuir o custo total de matéria-prima, mantendo a qualidade de suas formulações. Como já dissemos, esta tendência foi acelerada pelo aumento dos preços do dióxido de titânio, do desenvolvimento da tecnologia de pigmentos poliméricos pela tendência atual de se medir quantidade de tintas por volume, em vez de peso.

Fasano [31] estudou as aplicações de pigmentos poliméricos ocos em tintas, verificando que não houve perda das propriedades de resistência mecânica; Hermenway, Latimer e Young [32] descreveram estudos similares em papel, melhorando a opacidade e o brilho. Ramig e Ramig [33] estudaram o efeito da

composição de pigmentos plásticos na performance ótica de tintas de látex. Maiores resistências à abrasão puderam ser obtidas usando-se coberturas contendo microvazios, em condições particulares [34]. Outros resultados, a respeito de sistemas de partículas poliméricas contendo vazios, podem ainda ser encontrados na literatura [35-37].

Braun [3] publicou um bom trabalho sobre a tecnologia de pigmentos brancos e reforçou a importância dos mecanismos de espalhamento por vazios, que, segundo ele, pode ocorrer de três maneiras diferentes:

- 1) vazios que espalham luz, como se fossem partículas;
- 2) vazios muito pequenos, que podem reduzir o índice de refração da combinação resina/ar; isto aumenta o poder de espalhamento dos pigmentos, pois aumenta a diferença de índice de refração entre pigmento e meio de dispersão;
- 3) "espumas" onde as interfaces ar/polímero espalham luz.

Conforme foi afirmado por Rennel e Rigdahl [38], a capacidade de espalhamento de algumas coberturas pode ser claramente aumentada e também controlada pelo uso de partículas ocas monodispersas de pigmento. Muitos fatores podem contribuir positiva ou negativamente e um meio-termo deve ser buscado, mas é importante a utilização de pigmentos alternativos para se alcançar coeficientes de espalhamento de luz maiores.

No caso da síntese de pigmentos ocas inorgânicos, pode-se citar alguns trabalhos em laboratório como o de Kawahashi e Matijevic [39] com compostos de ítrio e o de Kawahashi, Persson e Matijevic [40], que estudaram compostos de zircônio formadores de partículas ocas inorgânicas. Nesses casos, o processo utilizado é o revestimento de partículas de látex com produtos de hidrólise de sais de ítrio e zircônio, seguido pela sua calcinação. Ramamurt e Leong [41] estudaram partículas ocas obtidas por aquecimento de sulfato de cobre pentahidratado; Durand-Keklikian e Richard [42] estudaram partículas de alumina e titânio e Lima e Galembeck [43,44] obtiveram partículas de polifosfato de alumínio com poros fechados.

Kaneko et al. [45] apresentam um procedimento para fazer microbalões de sílica, mas para fins de estudos de adsorção. Roth e Köbrich [46] obtiveram esferas ocas por eletroprecipitação.

Além do já citado trabalho do Kerker et al. [22], outros estudos teóricos sobre pigmentos ocas, coberturas contendo vazios e formação de vazios são disponíveis: o aparecimento e crescimento de vazios em sólidos sob várias condições foram estudados por Tian-Hu, no caso de vazios micro-esféricos [47] e por Horgan e Abeyaratne, no caso de vazios micro-cilíndricos [48]. Estes estudos,

podem, com algumas adaptações, ser estendidos à tecnologia de pigmentos ocas, fornecendo importantes informações sobre sua formação. Estudos mais específicos foram feitos por Strawbridge e Hallett [49] com a aplicação da teoria de Mie para esferas ocas de látex. O espalhamento para esferas e cilindros de baixo índice de refração foram calculadas rigorosamente para partículas ocas por Jazbi e Wickrasinghe [50].

1.6- Fosfatos e sua disponibilidade

Os pigmentos inorgânicos convencionais podem ser constituídos de fosfatos, carbonatos, óxidos e outros sais. Alguns já são usados comercialmente como extensores do dióxido de titânio, como o óxido de zinco e carbonato de cálcio [51].

Este trabalho concentra-se em fosfatos, especificamente, ortofosfato de alumínio, para produzir partículas ocas de pigmentos.

O fósforo é, junto com o nitrogênio, o mais abundante elemento do grupo V e, diferentemente do arsênio, antimônio e bismuto, possui um papel essencial nos processos biológicos e no ambiente. Em 1770 já se sabia que era o componente básico de ossos e dentes e logo depois, seu valor para a composição de fertilizantes (fosfatos) foi descoberto. A classificação histórica em fosfatos, pirofosfatos e metafosfatos foi introduzida por Graham em 1833 [52].

Os compostos de fósforo possuem aplicações em diversas áreas, tais como: rações animais, materiais dentários, detergentes, materiais elétricos, fertilizantes, anti-chamas, aditivos alimentares, vidros, medicamentos, pesticidas, pigmentos, plásticos, refratários, tensoativos, tratamento de águas, etc.

Os principais compostos de fósforo são aqueles contendo ligações fósforo (V)-oxigênio, denominados fosfatos. Se somente essas ligações estão presentes, denomina-se os compostos de *fosfatos normais*. Se alguns oxigênios são substituídos por outros átomos ou grupos, os compostos são chamados de *fosfatos substituídos*.

Compostos contendo íons PO_4^{3-} são conhecidos como *ortofosfatos*. *Fosfatos condensados* podem ser formados se estes íons forem ligados entre si, através dos átomos de oxigênio.

O Brasil faz parte do grupo privilegiado de países que possuem importantes depósitos comerciais de compostos de fósforo, como a fosforita (nome dado aos depósitos sedimentares de rochas de fosfato apatíticos) [53].

Existem também importantes reservas de fosfatos aluminosos, mas não houve ainda nenhum desenvolvimento quanto ao aproveitamento das mesmas. Essas fontes são existentes no Senegal, Nigéria, Brasil, partes da Sibéria e em pequenas quantidades associadas aos depósitos de apatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, onde X pode ser, por exemplo, F, Cl ou OH) [53].

Mais de três quartos da produção de fosfato mineral é convertido em ácido ortofosfórico via processo úmido [54]. Quase a totalidade é usada na produção de fertilizantes e menos de 5% é usado para fazer os demais compostos de fósforo.

Quase todos os fosfatos são atóxicos e essenciais à nutrição. Ésteres do ácido fosfórico são largamente encontrados nos tecidos vivos.

Algumas das aplicações já conhecidas dos fosfatos de alumínio cristalinos são:

- Soluções de hidróxido de alumínio/ácido fosfórico com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,0$ a 1,5 fornecem fluidos extremamente viscosos que podem ser secos originando sólidos amorfs. Estes sólidos podem ser redispersos em água para formar soluções bastante viscosas que são estáveis em condições ácidas [54].

- Variedades poliméricas de fosfato de alumínio têm tido importantes aplicações em cimentos e refratários. A base da ligação de refratários via fosfatos é a formação de polímeros por desidratação, que pode ser poli ou metafosfato e AlPO_4 [53].

Neste trabalho, em específico, sintetizamos fosfatos de alumínio amorfs, dentro de uma ampla faixa de relações P:Al.

A não-cristalinidade permite a obtenção de fosfatos com uma boa variabilidade de composição, se comparados com aqueles que possuem estrutura cristalina, onde o retículo cristalino é bem definido, mantendo também definida a relação e proporção entre os elementos. Esta variabilidade acarreta também a diversidade das propriedades do produto obtido, possibilitando inúmeras aplicações para os mesmos.

1.7- Sobre os sólidos amorfs

Segundo Elliot [55] "Materiais amorfs *per se*, não são novos; os materiais vítreos de silício ricos em ferro recolhidos na lua, nas missões da nave Apollo têm cerca de alguns bilhões de anos, e o homem vem fabricando materiais vítreos (principalmente de sílica) há milhares de anos. O que é novo, entretanto, é o *estudo científico* de materiais amorfs, e tem havido, recentemente uma explosão do interesse neste tema à medida que novos materiais são produzidos na forma amorfa, alguns com grande importância tecnológica."

Esta frase evidencia bem a situação do estudo sobre amorfos, ou não-cristalinos: compostos não-cristalinos são normalmente considerados difíceis de caracterizar, com propriedades físico-químicas indefinidas. No entanto, substâncias amorfas podem facilmente ter aplicação como materiais com propriedades diversas e especiais. Isto se deve ao fato de que o retículo cristalino é um limite ao desenho das propriedades do material, e os materiais amorfos se caracterizam por não possuir uma periodicidade ou ordem a longa distância (long-range), característica de periodicidade translacional. Por esta razão, têm grande plasticidade. Grande parte de polímeros se incluem neste grupo.

Os difratogramas de raio-X dessas substâncias apresentam halos largos e difusos, em vez de anéis de difração nítidos.

Um sólido amorfo é diferente de um cristalino por possuir um excesso de energia e entropia em relação ao cristal. Estas são incorporadas durante o processo de preparação que deve ser suficientemente rápido para impedir a formação de material cristalino, impedindo que os átomos atinjam estados de menor energia.

Este conceito de "rápido" vai depender do tempo que o sistema demora para alcançar o equilíbrio químico-termodinâmico.

A técnica mais comum de preparação de materiais não-cristalinos é o rápido resfriamento de matéria fundida. Sólidos amorfos são formados facilmente quando a velocidade de reação da sua formação é maior que a requerida para a formação de cristais (ex. óxidos metálicos).

Estes materiais possuem uma transição térmica vítrea. Ela condiciona a faixa de temperaturas na qual o material pode ser utilizado bem como a sua sinterização. As velocidades de cristalização podem ser desprezíveis abaixo de sua temperatura de transição vítrea (T_g), mas podem ser elevadas acima dela.

Os sólidos não-cristalinos ou amorfos, são chamadas de vidros abaixo de sua T_g . Acima de T_g , apresentam-se como fluidos viscosos ou viscoelásticos.

2) ANTECEDENTES DO PLANO DE PESQUISA

Trabalhos passados deste laboratório, descrevem a fabricação de partículas ocas de polifosfatos e fosfatos amorfos e seu uso como pigmento branco [46, 57, 59].

No trabalho de P.P. de Abreu Filho [56], verificou-se que polifosfato de ferro (III) obtido pela mistura de soluções aquosas de nitrato de ferro e polifosfato de sódio, apresentava sob aquecimento a $T > 620^{\circ}\text{C}$, a formação de uma matriz sólida de cor parda altamente porosa: uma espuma sólida. A formação dessa espuma foi explicada como resultado de um processo combinado de desprendimento de vapor d'água durante o aquecimento e o amolecimento da massa e posterior cristalização da mesma, sem fragmentação.

Seguindo este caminho, E.C.O. Lima mostrou ser possível a formação de pós opacificáveis a alta temperatura (acima de 600°C), de polifosfato de Fe(III) , Al , Zn , Ca e Ba [57], ou seja, pós que formavam, com o aquecimento, poros fechados em seu interior.

Entretanto, os polifosfatos condensados apresentam uma estrutura quimicamente complexa e uma polidispersidade natural quanto ao tamanho de cadeia, podendo variar de acordo com a procedência. Isto se torna um empecilho no controle da síntese de seus compostos.

Neste trabalho obtivemos pigmentos à base de ortofosfatos, que possuem uma estrutura química mais bem definida e logo, oferecem uma maior facilidade de controle de seu processo de síntese.

Este trabalho objetiva a obtenção e caracterização físico-química de fosfatos de alumínio amorfos, correlacionando sua composição com o comportamento de suas partículas, seja sob aquecimento, seja em filme de látex. Deste modo, os processos de opacificação intra-partícula serão melhor entendidos, o que possibilitará o domínio desse sistema no seu eventual uso como pigmento branco.

3) OBJETIVOS

Os objetivos desta tese são:

- Obtenção de fosfatos de alumínio amorfos;
- Caracterização estrutural, espectroscópica, morfológica e granulométrica das partículas dos fosfatos obtidos;
- Caracterização da superfície das partículas e modificação das mesmas em função de pH, $[Al^{3+}]$, $[PO_4^{3-}]$, e força iônica $[NaCl]$;
- Estudo das propriedades óticas de filmes de látex (PVAC e acrílico-estirênico), que contêm estas partículas.

PARTE EXPERIMENTAL

4) METODOLOGIA

4.1- Obtenção de fosfatos de alumínio amorfos:

Muitas sínteses de compostos iônicos inorgânicos consistem em precipitações, e o nosso caso não é diferente. As preparações consistiram na adição simultânea de:

- . 30 ml de solução aquosa de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (fosfato de sódio monobásico-QEEL);
- . 30 ml de solução aquosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de alumínio -Vetec);
- . 30 ml de solução aquosa de NH_4OH (hidróxido de amônio- Vetec).

As variáveis envolvidas no processo são inúmeras (tais como: pureza dos reagentes, concentração e seqüência de adição das soluções, temperatura de precipitação, velocidade de adição dos reagentes, velocidade e tempo de agitação, tempo de residência e todas aquelas envolvidas nos tratamentos posteriores como lavagem e secagem), mas para estudarmos inicialmente a natureza química dos produtos obtidos, as variáveis escolhidas foram as concentrações das soluções de reagentes. As demais variáveis foram mantidas constantes.

Assim, um plano fatorial de três variáveis e dois níveis permitiu que observássemos de maneira sistemática a influência das concentrações iniciais de reagentes (NaH_2PO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e NH_4OH) no rendimento e nas quantidades de P, Al e Na dos sólidos obtidos [58].

A partir deste plano é possível a verificação do efeito das variáveis sobre o rendimento e sobre as concentrações de P, Al e Na no produto final, que, como se sabe, influenciam as características do produto [57].

O plano é descrito nas tabelas 1.1 e 1.2.

Para a síntese foi utilizado um reator semi-batelada de vidro com capacidade de 150 ml, conforme um trabalho anterior desse mesmo laboratório [57,59].

As etapas de síntese foram as seguintes: mistura dos reagentes, precipitação, separação do sólido e sobrenadante por centrifugação, lavagem do sólido alternada com separação por centrifugação, e por fim secagem e moagem do sólido.

A mistura foi realizada com a ajuda de uma bomba peristáltica (Buchler Instruments), de vazão variável, que bombeava simultaneamente as três soluções reagentes ao reator. Ele continha inicialmente 20 ml de água, para garantir um volume

mínimo que permitisse uma boa mistura, mesmo nos primeiros segundos da adição. As vazões nos três canais eram previamente determinadas e ajustadas de modo que as taxas de adição de reagentes permanecessem constantes durante o processo de mistura.

TABELA 1.1- Variáveis no plano fatorial para a preparação de fosfato de alumínio

AMOSTRA	[Al(NO ₃) ₃]	[NaH ₂ PO ₄]	[NH ₄ OH]
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

TABELA 1.2- Concentração dos níveis + e - do plano fatorial:

Nível	[Al(NO ₃) ₃]	[NaH ₂ PO ₄]	[NH ₄ OH]
-	0,5 M	1,5 M	2,0 M
+	1,0 M	3,0 M	4,0 M

Seguindo o fluxograma da figura 1, obtivemos ao fim, oito amostras diferentes de fosfato de alumínio, todos com o aspecto de pó branco.

Todas as oito corridas foram feitas em duplicata para a verificação da reprodutibilidade.

Todas as amostras foram peneiradas a 200 mesh, antes de serem utilizadas nos ensaios de caracterização e na formulação de dispersões de látex pigmentadas.

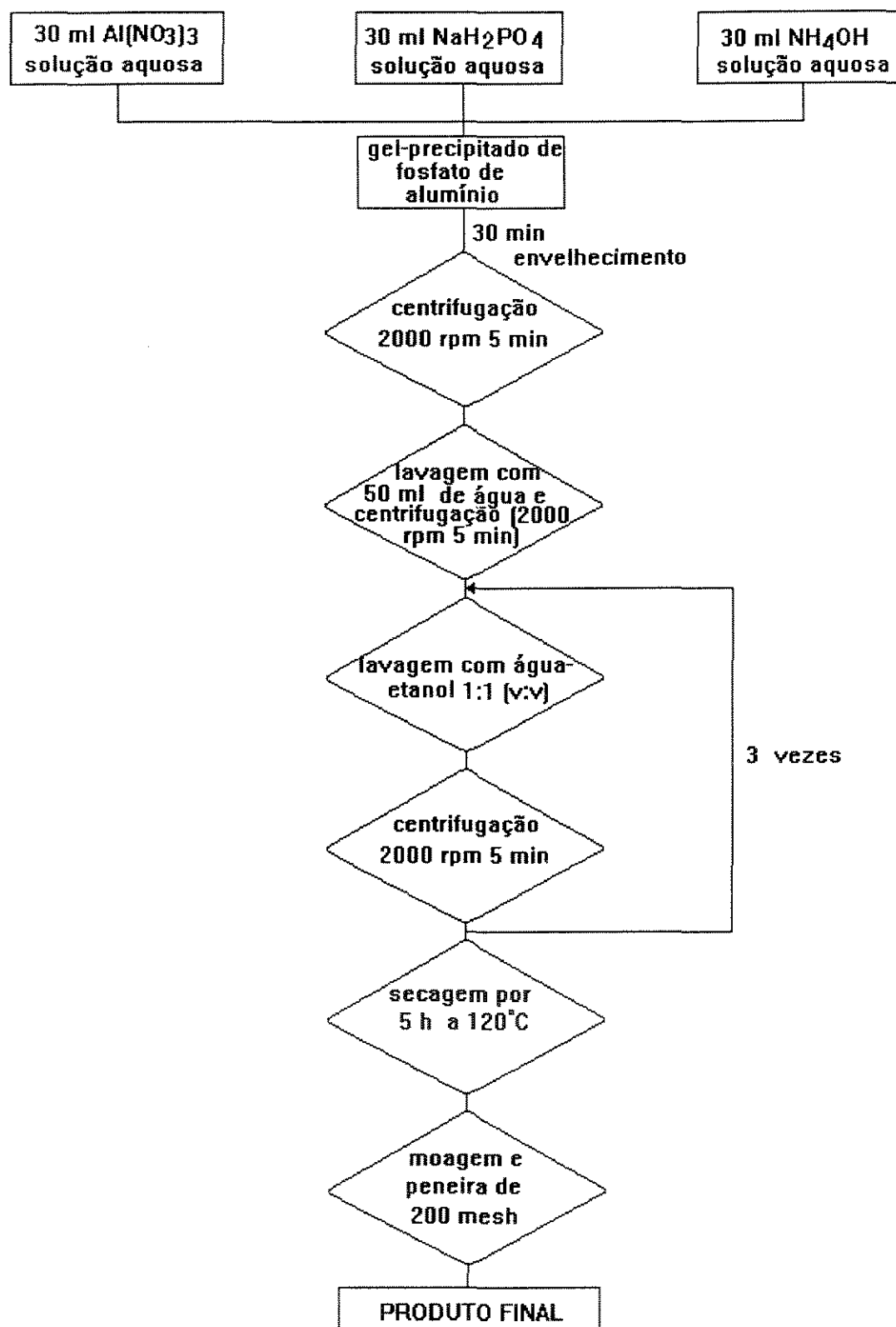


FIGURA 1- Etapas de preparação de fosfato de alumínio.

4.2- Caracterização estrutural e espectroscópica das partículas dos fosfatos obtidos

Para a caracterização estrutural, utilizamos espectrofotometria de IV, determinação dos elementos (Al, P e Na) e difratometria de raio-X.

4.2.1- Análise Química

- A determinação de sódio foi feita através de fotometria de chama (fotômetro B262 Micronal);

O método consistiu nas seguintes etapas: 1) dissolução de 0,05g da amostra em um erlenmeyer com água bidestilada e 10 ml de HCl concentrado, a quente, diluindo-se a solução final a 100 ml; 2) 20 ml desta solução foram separados e diluídos novamente a 100ml; 3) medida das intensidades das chamas emitidas pelas soluções, cujos valores foram convertidos em quantidade de sódio através de uma curva-padrão (com concentrações de sódio de 2 a 10 ppm);

- A determinação de fósforo foi feita espectrofotometricamente usando-se o método de azul de molibdênio [60];

O procedimento consistiu nas seguintes etapas: 1) dissolução de 0,05g da amostra em um erlenmeyer com água bidestilada e 10 ml de HCl a quente, diluindo-se a solução final a 100 ml; 2) 5 ml desta solução foram separados e diluídos novamente a 100 ml juntando-se 2 ml de ácido perclórico; 3) promoveu-se a formação de um complexo de cor azul, formado por fosfato e molibdato na presença de sulfato de hidrazina (agente redutor); 4) com a ajuda do fotômetro UV-visível Micronal, modelo B382, realizou-se as leituras de absorbância num comprimento de onda de 825 nm que foram convertidas em quantidade de fósforo com a ajuda de uma curva-padrão (obtida com soluções de Na_2HPO_4 com concentrações de fósforo entre 0,05 e 0,25 ppm).

- Alumínio foi analisado por medida de absorção atômica utilizando-se o espectrofotômetro Perkin-Elmer 5000, operando com óxido nitroso.

Foram realizadas as seguintes etapas: 1) dissolução de 0,3g das amostras em meio ácido e a quente, e posterior diluição a 100 ml; 2) mistura de 10 ml desta solução com 10 ml de solução 10.000 ppm de cloreto de lantânio, para evitar interferência do

ion fosfato; 3) diluição da mistura a 100 ml; 4) medida dos valores das absorbâncias das soluções, cujos valores foram convertidos em quantidade de alumínio através de curva-padrão (usando-se solução padrão de cloreto de alumínio de 10 a 100 ppm).

4.2.2- Espectrofotometria de IV

Foram obtidos espectros à temperatura ambiente, na região de número de onda de 4000 e 200 cm^{-1} de pastilhas das amostras (em Csl, dispersão de 1:100), prensadas a $2,0 \cdot 10^7$ Pa a vácuo. Para tanto, utilizou-se o espectrofotômetro de IV - Zeiss M-80.

4.2.3- Difratometria de raio-X

A difratometria de raio-X permite observar a estrutura cristalina do material: os compostos cristalinos apresentam os elementos dispostos numa forma regular e repetitiva de modo que estes devem promover interferência construtiva bem definida das ondas de raio-X, resultando num difratograma de picos bem resolvidos.

Os difratogramas foram feitos à temperatura ambiente, utilizando-se o método de pó suportado em lâmina de vidro (Shimadzu modelo XD-3A), com radiação $K\alpha$ de cobre, gerada a 30 kV e 20 mA, registrando-se à velocidade de $2^\circ/\text{min}$, grau 2θ .

4.3- Tratamentos térmicos

O aquecimento das amostras a alta temperatura permitiu a verificação do comportamento ótico e morfológico do sistema.

A priori, a meta principal foi a observação da possível obtenção de um pó, que após aquecimento, apresentasse poros fechados para promover um maior espalhamento de luz que o pó original, e também com características favoráveis ao seu emprego como pigmento.

4.3.1- Aquecimento de pós

Os sólidos foram aquecidos por tempos e a temperaturas diferentes. Cerca de 0,1 g de pó de cada amostra foram aquecidos num cadinho de platina, que foi utilizado

para assegurar o mínimo de flutuações térmicas, e os ensaios foram feitos em muflas reguladas por termopares (erro de $\pm 5^{\circ}\text{C}$).

Após o aquecimento, os sólidos foram observados no microscópio ótico, imersos em Nujol, para verificação da ocorrência ou não de opacificação. Como a luz observada é a transmitida, o pó em cujas partículas se formam bolhas se apresenta escuro e mais visível que o pó original, que é quase transparente em Nujol, devido à proximidade dos valores de seus índices de refração.

4.3.2- Aquecimento de pastilhas

O comportamento térmico dos sólidos prensados em forma de pastilhas também foi estudado.

Esse tipo de análise foi de grande importância para a verificação de transformações que não são detectáveis quando o sólido se encontra em forma pulverizada, tais como: contração ou expansão em volume e resistência mecânica ao manuseio.

A preparação de pastilhas (de 13 mm de diâmetro e 2 a 3 mm de espessura) foi feita através da prensagem de aproximadamente 0,2 g de pó em um molde pastilhador aplicando-se uma pressão média de 150 kgf/cm^2 .

As pastilhas foram aquecidas numa mufla por 5 min, a diversas temperaturas (200°C , 400°C , 600°C , 800°C e eventualmente 1000°C).

4.4- Microscopia

A microscopia foi uma das técnicas mais poderosas para a caracterização dos sólidos obtidos. Através dela, pôde-se observar a morfologia das partículas pré- e pós-aquecimento.

4.4.1- Microscopia ótica

A microscopia ótica, é feita com luz transmitida e permite a verificação de forma, cor, birrefringência, tamanho e opacidade das partículas. Pode ser usada com luz polarizada ou não em vários modos, inclusive contraste-de-fases (que permite a

melhor observação de fases constituídas por materiais diferentes de índices de refração próximos).

Uma variação da microscopia ótica, a ultramicroscopia, permite observar a capacidade de espalhamento de luz do objeto sob observação.

A imagem ultramicroscópica é obtida iluminando-se tangencialmente a amostra, que por sua vez, é observada perpendicularmente pelo microscópio ótico. Esta iluminação é feita com o feixe de laser He/Ne, filtrado com filtro vermelho.

A observação através de luz polarizada nos possibilitou fazer observações sobre os índices de refração, já que este método permite diferenciar as substâncias isotrópicas (um só índice de refração), das anisotrópicas (mais de um índice de refração). As partículas isotrópicas mostram-se escuras sob o exame de polarizador e analisador cruzados enquanto que as anisotrópicas, que são birrefringentes, mostram-se brilhantes.

O índice de refração simples de substâncias isotrópicas pode ser estimado com o uso de microscópio ótico e de métodos de imersão.

Em nosso caso, usamos Nujol para fazermos as observações. Os fosfatos de alumínio amorfos originais (não aquecidos) se mostraram basicamente isotrópicos e transparentes, em Nujol (índices de refração próximos). Isto facilitou a detecção de mudanças sensíveis no índice de refração das amostras tratadas termicamente.

Micrografias óticas e ultramicrografias foram obtidas em um microscópio Olympus CBA-K.

4.4.2- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Micrografias eletrônicas de varredura de amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL T300.

Este tipo de microscopia permite verificar, principalmente, a morfologia de superfícies e partículas. Um espectrômetro NORAN de raio-X por dispersão de energia (EDS), acoplado ao microscópio, também permite realizar a análise química quantitativa de uma amostra. A profundidade de amostragem alcançada por este método é de cerca de 0,5 μm [61,62].

Adotamos várias metodologias de preparação das amostras de microscopia de varredura. Em todas elas, as amostras foram fixadas em um suporte cilíndrico de latão,

com cola (suspensão de prata coloidal condutora - Prata Condutora 200 da Degussa) e fita condutoras, seguidas de metalização com ouro ou carbono.

a) Para se observar a superfície das partículas de fosfato de alumínio:

- cola-se as partículas diretamente sobre o suporte de latão.

b) Para se observar a superfície de fratura de pastilhas aquecidas de fosfato de alumínio:

- fratura-se a pastilha à temperatura ambiente;
- cola-se a pastilha ao suporte de latão, expondo-se a superfície de fratura para observação.

c) para observar o interior das partículas:

c.1) Partículas tratadas termicamente:

- embebe-se na resina epoxi de microscopia (Medcast Quik-mix Epoxi Embedding Resin da Pelco-Ted Pella);
- procede-se a polimerização da resina, com conseqüente endurecimento da resina;
- fratura-se após congelar o filme resultante de (resina + fosfato) em nitrogênio líquido.
- cola-se o filme fraturado ao suporte de latão, expondo-se a superfície de fratura à observação, com o uso de fita condutora.

c.2) partículas opacificadas em filmes:

- embebe-se as partículas nos látex de PVAC ou de acrílico;
- fratura-se o filme seco resultante, congelado em nitrogênio líquido.
- cola-se o filme fraturado ao suporte de latão, expondo-se a superfície de fratura para observação.

d) Para se observar a superfície de filmes de látex pigmentados:

- corta-se um pedaço do filme;
- cola-se o filme sobre o suporte de latão, expondo-se a superfície à observação.

4.4.3- Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A MET permite observar [63]:

- a forma de partícula (a forma é uma das características fundamentais pois é diretamente ligada à geometria de empacotamento e às propriedades óticas do sistema pigmentado);
- as estruturas superficiais e internas dos pigmentos ou materiais pigmentados;
- o tamanho de partícula, dentro e fora da matriz;
- a estrutura cristalina;
- a identificação do pigmento individual em um sistema multicomponente.

Microscopia eletrônica de transmissão foi realizada em um microscópio Zeiss EM-902 (80 kV).

As amostras foram dispersas em álcool isopropílico P.A.. Tais dispersões foram gotejadas sobre telas de cobre cobertas com filmes de parafina e metalizadas com carbono.

Como se trata de observações feitas através dos elétrons transmitidos através da amostra, este tipo de microscopia permite fazer observações sobre estruturas muito pequenas (a resolução chega a algumas unidades de nm), e também sobre o interior destas estruturas.

Devido à possibilidade de se conseguir um aquecimento intenso das amostras quando se usa um feixe de elétrons condensado (alto brilho), o microscópio eletrônico de transmissão permitiu analisar o comportamento das partículas de fosfato de alumínio, aquecendo-as e observando suas transformações *in-situ*. Os fenômenos de formação, crescimento, e coalescência ou colapso de bolhas, assim como o seu grau de ocorrência puderam ser notados.

4.5- Tratamento de imagem

Algumas amostras foram escolhidas (dentre as oito), segundo uma série de requisitos:

- a) facilidade de síntese: -baixa temperatura de opacificação;
 -alto rendimento;
- b) boa qualidade ótica: - partículas ocas resultantes se apresentam em
 grande quantidade e com boa opacidade;

c) boas características mecânicas:- baixo grau de sinterização ou resistência adequada das estruturas porosas à moagem, mesmo que suas partículas sinterizem devido ao aquecimento;
- resistência para evitar quebra das partículas ocas formadas.

As melhores amostras foram submetidas a um estudo da influência do tempo e da temperatura de tratamento no grau de opacificação obtido no tratamento térmico.

Um plano fatorial de duas variáveis (tempo e temperatura) e três níveis (cujos valores variavam de acordo com a amostra escolhida) foi escolhido para a otimização. Isto resulta em nove produtos, para cada amostra, que foram examinados num microscópio ótico.

A quantificação do grau de opacidade do pó foi feito através de um tratamento das imagens obtidas do microscópio ótico, que foi realizado seguindo-se o procedimento abaixo:

Micrografias óticas do pó aquecido, imerso em Nujol, foram feitas sob mesma iluminação, abertura do diafragma e tempo de exposição. Utilizamos o filme Kodak Tri-X Pan preto-e-branco, que foi revelado a 20°C.

Digitalizamos a imagem do negativo, utilizando-se o "scanner" EIKONIX e, posteriormente, processamos a imagem através de um software que permite a distinção de 256 tonalidades de grau de cinza, que vão desde o preto (0) ao branco (255). O "scanner" e o "software" foram gentilmente cedidos pelo LAPIG, no instituto de Geologia da Unicamp.

Utilizando-se este "software", pudemos obter:

- 1) um mapa segundo uma escala de cores, em que cada cor corresponde a um nível na escala de graus de cinzento. Tivemos a necessidade de se utilizar dois ciclos de cores em vez de um, para apresentar uma maior resolução dos contrastes de grau de cinza observados na figura. Como só havia tonalidades entre 75 e 255 graus, isto corresponde a termos usado praticamente apenas um ciclo;
- 2) um histograma de distribuição de área em função do grau de cinzento da imagem;

Através do tratamento de imagem, foi possível verificar de maneira quantitativa a opacificação de cada amostra tratada termicamente, em diferentes condições, e dessa maneira, pudemos otimizar estas condições.

4.6- Análises térmicas

Poucos métodos, exceto as análises térmicas, permitem o estudo de um meio complexo, onde os princípios termodinâmicos são difíceis de se aplicar sob condições de não-equilíbrio [64]. Por isso mesmo, análises térmicas mostram-se bem úteis ao estudo de nossas amostras.

4.6.1- Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas dos sólidos foram obtidas utilizando-se uma balança termogravimétrica DuPont, modelo 9900. Foram registradas curvas no intervalo de temperatura desde a ambiente até 1000°C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N₂.

Estas medidas permitem verificar as perdas de massa de cada amostra, bem como as temperaturas onde estas ocorrem de maneira mais pronunciada.

4.6.2- Análise termococondutimétrica

As partículas de sólidos inorgânicos frequentemente sinterizam, sob aquecimento. Este fenômeno resulta da mobilidade que a parte externa das partículas adquire a altas temperaturas. Por sua vez, esta mobilidade, que implica na mobilidade de íons, pode aumentar a condutividade elétrica do sólido. A extensão em que ocorre esta mobilização, é refletida nos termococondutigramas.

Análises termococondutimétricas foram realizadas em um condutivímetro que mede a resistência elétrica de sólidos em função da temperatura, que pode variar desde a ambiente até 1000°C, a uma velocidade de 5 a 10°C/min. Este condutivímetro é mostrado em detalhes na referência [57], e foi gentilmente cedido pelo Instituto de Física da Unicamp.

As pastilhas dos pós usados nas medidas são prensadas em um pastilhador de aço inox, usando-se pressão de 5 kgf/cm², apenas para conformar o material na forma de pastilha de 13 mm de diâmetro e 2 a 3 mm de espessura. Para melhorar as características mecânicas da pastilha e evitar orientações e tensões que poderiam provocar trincas durante o aquecimento, as pastilhas foram ainda prensadas em uma

prensa isostática [57] a pressões mais altas (345 kgf/cm^2). A prensa utilizada é da marca Schwing Siwa, com capacidade para $7,0 \cdot 10^7 \text{ Pa}$.

As pastilhas são aquecidas previamente, até 300°C , para se eliminar água adsorvida ou fracamente ligada nos materiais. A medida é então realizada desde a temperatura ambiente até à final, crescendo em média 7°C/min e fazendo-se medidas de resistência em intervalos de aproximadamente 25°C .

As medidas foram realizadas em duas amostras de comportamentos bem diferenciados.

4.7- Caracterização da superfície das partículas de fosfato de alumínio]

O conhecimento das propriedades de superfície é essencial à caracterização de um pigmento.

A caracterização da superfície de fosfato de alumínio foi feita através de medidas de área superficial (BET), espectrometria acoplada à microscopia eletrônica de varredura (verificação da composição química da região da superfície), medidas de potencial zeta (em meio aquoso), variando-se o pH, as concentrações de íons alumínio e fosfato e a força iônica do meio.

4.7.1- Medidas de área específica

A porosidade das partículas confere características como a facilidade de dispersão das mesmas num veículo, a fluidez ou a viscosidade do sistema pigmentado e a aderência de moléculas nas partículas sólidas. A área superficial reflete as características da porosidade superficial das partículas.

As medidas de área superficial são feitas baseadas em adsorção (geralmente de gases) [66]. O procedimento é chamado método BET (desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller).

Realizamos essas medidas com pós secos a 120°C (c.a. 1,5g) e também com amostras aquecidas a altas temperaturas (450 a 600°C). Utilizamos o aparelho Flowsorb II (Micromeritics) modelo 2300, adsorvendo gás nitrogênio e misturas padrão de nitrogênio e hélio em diferentes proporções.

4.7.2- Medidas de potencial zeta

Provavelmente a propriedade mais importante de pigmentos que influencia o seu comportamento de dispersão é a carga de superfície, assim como a carga eletrostática induzida ou uma carga eletroforética induzida resultante da adsorção de íons [65].

O tipo de íons presentes, seu tamanho, concentração e o grau de hidratação estão entre os fatores que controlam a carga superficial inerente à dupla camada elétrica e, em adição, a constante dielétrica do meio vizinho à partícula também afeta esta dupla camada elétrica [65].

A magnitude do potencial zeta é medida determinando-se a velocidade de migração das partículas em um meio líquido quando uma diferença de potencial é aplicada. O potencial zeta é obtido pela equação de Smoluchowski admitindo-se que a camada de Stern é fina em relação ao diâmetro da partícula [65, 67].

$$\zeta = u4\pi\eta/E\varepsilon$$

onde: ζ é o potencial zeta ou eletroforético;

u é a velocidade de migração da partícula;

η é a viscosidade do meio fluido;

E é a magnitude do campo elétrico aplicado na célula;

ε é a constante dielétrica do meio de dispersão.

A carga eletroforética é um fator importante para definir a dispersão ou floculação de um pigmento, apesar desses fenômenos envolverem ainda outros fatores [65].

Para os ensaios de leitura de potencial zeta foi utilizado o equipamento PenKem System 3000 Electrokinetics Analyzer.

Este equipamento é totalmente automatizado, desde a determinação da camada estacionária, injeção da amostra, limpeza da célula (um tubo capilar) até a medida do potencial zeta.

O equipamento funciona da seguinte maneira: um feixe de laser de He-Ne de 2 mW ilumina a região do capilar contendo as partículas, no plano focal do microscópio. A imagem destas é projetada sobre a superfície de um disco rotativo contendo um feixe de grades radiais. O movimento das partículas em relação a esta grade causa uma flutuação na intensidade da luz transmitida que é então convertida em sinal elétrico por um detector apropriado. O System 3000 possui um Analisador Rápido de

Transformadas de Fourier (FFT) da localização e intensidade da luz transmitida para obter a distribuição da mobilidade eletroforética.

Além do potencial zeta, o equipamento é capaz de medir a condutividade, a mobilidade eletroforética, pH, turbidez da amostra e o tamanho de partícula através de seu movimento browniano, usando-se a equação de Stokes-Einstein [68].

As amostras 3, 8 e 6 foram escolhidas para fazer todos os ensaios de medida de potencial zeta, pois as duas primeiras amostras (3 e 8) apresentaram boa opacificação por tratamento térmico e a amostra 6, apesar de não opacificar bem a alta temperatura, apresentava uma relação P:Al muito menor que as duas primeiras.

4.7.2.1- Medidas de potencial zeta em função de pH

As amostras foram dispersas em água destilada e purificada Milli-Q, na concentração de 1g de sólido/litro de água. Após decantação de 30 min, recolhemos o sobrenadante, separando-o de uma pequena quantidade de sólidos que restava ao fundo. Este procedimento foi realizado para que recolhêssemos as partículas mais finas, pois o equipamento usado mede partículas na faixa de tamanho de 1 a 0,1 μm .

Esta suspensão final foi separada em várias alíquotas iguais, às quais foram adicionadas diferentes quantidades de ácido clorídrico e de solução de hidróxido de sódio, obtendo-se dispersões em diferentes pH's.

O tempo de medida variou de cerca de 1 a 3 minutos, dependendo da condutividade da solução. A medida foi feita cerca de 30 minutos após a adição do ácido ou base.

4.7.2.2- Medidas de potencial zeta em função de pH e de força iônica

Foi usado o mesmo procedimento do tópico anterior, mas com adição de NaCl. As quantidades de NaCl foram pesadas em balança analítica e adicionadas às alíquotas de 100 ml de suspensão, resultando em concentrações de 0,001, 0,01 e 0,1 M de NaCl (além da suspensão sem NaCl).

4.7.2.3- Medidas de potencial zeta em função de $[Al^{3+}]$ e $[PO_4^{3-}]$;

O mesmo procedimento do tópico anterior foi seguido, mas com adição de $Al(NO_3)_3$ ou de NaH_2PO_4 à dispersão de partículas finas.

As quantidades desses sais foram pesadas em balança analítica e adicionadas às alíquotas de 100 ml de suspensão, resultando em concentrações de 0,0001, 0,0005, 0,001, 0,005, 0,01 e 0,05 de $Al(NO_3)_3$ ou de 0,0005, 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 M e 0,1 de NaH_2PO_4 .

Infelizmente, a adição desses sais altera naturalmente o pH da solução, de modo que podemos ter efeitos superpostos de concentração de íons e de pH. Por esta razão, a análise dos resultados foi feita de maneira comparativa à do item 4.7.2.1.

Medidas de potencial zeta em função de $[Al^{3+}]$ e $[PO_4^{3-}]$ também foram feitas variando-se o pH (básico e ácido) das soluções resultantes, utilizando-se NaOH ou HCl.

4.8 - Granulometria, determinação de massa específica e de absorção de óleo

4.8.1- *Granulometria*

Freqüentemente, é desejável que se use mais de um método para as medidas de tamanho. Uma concordância absoluta entre os resultados somente ocorre se as partículas forem esféricas e com condições muito bem controladas.

4.8.1.1- *Coulter Counter*

O Coulter Counter tem sido largamente empregado em pigmentos, com sucesso [69].

Este aparelho opera mantendo um fluxo de partículas suspensas em um líquido eletrolítico através de uma restrição, ou volume crítico, que permite a passagem de poucas partículas por unidade de tempo. Com a passagem contínua de uma corrente elétrica através do volume crítico, o líquido passa a ter um papel de resistor. Cada partícula, com a sua residência momentânea no volume crítico, substitui um volume de líquido igual ao seu próprio volume, mudando o resistor e causando um pulso de

voltagem momentâneo. Este pulso é proporcional à altura da quantidade de líquido substituída pela partícula.

A série de fluxo de partículas individuais causa uma série de pulsos eletrônicos que têm a distribuição de altura proporcional a distribuição de volume do sistema de partículas. Esses pulsos são segregados em canais pré-estabelecidos que fornecem o resultado em forma de histograma de partícula por canais.

As principais limitações deste método são: a existência de uma faixa limitada de diâmetros mensuráveis, normalmente de 0,5 a 200 μm ; a exigência de cuidados como filtração da solução de eletrólito; e a suposição, feita pelo método, de que todas as partículas possuem a mesma condutividade elétrica. No entanto, há vantagens, como: boa reprodutibilidade; a calibração é direta e rápida; a precisão estatística é alta; permite aquisição on-line; medidas rápidas, entre outras.

Utilizamos o aparelho Coulter Counter modelo TA-II, gentilmente cedido pelo CPQBA (Unicamp). Este método não é o mais adequado para as nossas partículas já que elas não são esféricas e são muito polidispersas, além de poderem apresentar dissolução parcial no eletrólito estudado. Apesar disso, os resultados podem nos oferecer idéia da distribuição de tamanhos das partículas do material.

Para cada medida (realizadas em quintuplicatas) foi utilizado cerca de 100 ml de suspensão na concentração de 1g fosfato de alumínio/litro de eletrólito. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl (2% em massa) em água Milli-Q, que foi posteriormente passada por um filtro Milli-Pore. Foi utilizado um tubo com abertura de 70 μm .

4.8.1.2- Métodos microscópicos

A norma ASTM 20 (85) [70], apresenta o procedimento de medida de tamanho de partícula por microscopia (usando-se, especificamente, a imagem adquirida num microscópio ótico).

Segundo a norma, é preferível se examinar o material disperso num veículo no qual será usado, na prática. Desse modo, utilizamos água destilada como meio dispersante.

Este método consiste em obter micrografias de um campo de partículas e, posteriormente, por métodos automáticos ou manuais, contar as partículas e seus respectivos diâmetros. Pelo método estatístico, assume-se que as partículas estão

randomicamente orientadas, de modo que a medida possa ser tomada como a distância entre os lados opostos de uma partícula, segundo uma linha que bissecciona a área da partícula, seguindo-se sempre a mesma direção para toda a amostragem [71,72]. (Diversos cuidados devem ser tomados, como promover a disposição das partículas preferencialmente em um só plano; e se utilizar um aumento que forneça boa profundidade de foco.)

Cerca de 1000 partículas foram medidas para cada amostra (3 e 8), manualmente, sobre 20 micrografias óticas.

Este método foi utilizado para uma comparação com os resultados provenientes do Coulter Counter.

4.8.2 -Massa específica

Este tipo de experimento consiste em medir o volume de uma quantidade de pó cuja massa é conhecida. Para tanto, mede-se o volume de gás He presente na câmara de amostragem do Picnômetro de Hélio. Como o He tem a capacidade de penetrar facilmente mesmo nos menores poros de um sólido e nas irregularidades da superfície, o volume obtido permite estimar a massa específica de um sólido ou, se há poros fechados no material, a massa específica aparente.

O volume do gás é medido através da sua expansão em uma câmara de volume conhecido, o que causa a queda de pressão que é então medida.

As medidas foram feitas usando-se um picnômetro de hélio (Micromeritics, modelo 1305) e porta amostra de capacidade de 5 cm³, sobre quantidades de fosfato de alumínio com massas da ordem de 0,2 g de amostra, pesadas em balança analítica.

4.8.3- Medida de absorção de óleo

Este tipo de teste serve como base para se saber a dispersibilidade do material em óleo e a textura do pigmento [73].

O teste de absorção de óleo foi realizado pelo método Gardner-Coleman, segundo a norma ASTM D1483-84 [74], utilizando-se um óleo de linhaça especificado dentro da norma ASTM D234-82 (1987) [75].

O teste foi realizado com as amostras 3, 8 e 6 de fosfato de alumínio e com o rutilo utilizado nas formulações para filmes. Estas amostras foram escolhidas pelo mesmo motivo apresentado no item 4.7.2.

4.9- Preparação e estudo das propriedades óticas de filmes de látex (PVAC e acrílico-estirênico) contendo fosfato de alumínio como pigmento

4.9.1- Preparação dos filmes

A formulação ideal de uma tinta é um objeto complexo pois pode variar largamente de acordo com a aplicação visada [76].

Como a otimização da formulação não foi nosso objetivo principal, utilizamos apenas componentes essenciais à fabricação de filmes, que nos possibilitassem efetuar medidas óticas como refletância e grau de opacidade.

Foram utilizados somente látex (de PVAC (poli(acetato de vinila)) ou acrílico-estireno), pigmento e óleo de silicônio (antiespumante). O pigmento utilizado correspondia a uma mistura onde se variava a proporção volumétrica de rutilo e de fosfato de alumínio (substituição de 40, 60, 80 e 100%, em volume, de rutilo).

Um parâmetro importante na caracterização de filmes de tinta secos, é a concentração volumétrica de pigmentos no filme, também chamado de PVC (pigment volume concentration):

$$\text{PVC} = \frac{\text{volume total de pigmentos} \cdot 100\%}{\text{volume total do filme}}$$

em nosso caso:
$$\text{PVC} = \frac{\text{volume total de pigmentos} \cdot 100\%}{\text{volume total de pigmentos} + \text{resina}}$$

Segundo [76], para tintas de pigmentos brancos, usa-se, normalmente um PVC de aproximadamente 40%.

Os filmes foram preparados num PVC (pigment volume concentration) de 20% (menor que o usado na maioria das tintas comerciais), mas adequado para que sejam possíveis o exame no microscópio ótico e a observação de diferenças óticas mais sutis dos pigmentos.

Para realizarmos a formulação dos filmes usando-se proporções corretas de látex e pigmento, foi necessário que medíssemos o teor de voláteis e a densidade dos látexes. O primeiro foi medido, formando-se filmes puros de látex, e medindo-se sua massa antes da secagem e após uma semana de secagem à temperatura ambiente.

A densidade foi medida com a ajuda de um picnômetro (de líquidos), de capacidade de cerca de 100 ml, cujo volume foi previamente calibrado com água destilada.

Através desses dados, foi estimada a massa específica da resina seca de acordo com a referência [76], que para sistemas de base aquosa admite uma correlação aproximada:

$$\rho_{\text{resina seca}} = \frac{100 \cdot (\rho_{\text{resina úmida}} - \rho_{\text{água}})}{\% \text{ mássica de sólidos na resina úmida}} + 1,000$$

A preparação posterior de filmes contendo pigmentos foi feita seguindo-se as etapas:

- a) as quantidades necessárias de pigmento e de látex foram pesadas para um PVC de 20% e de acordo com a proporção de substituição do rutilo pelo fosfato de alumínio (60%, 80% ou 100% de substituição, em volume). O PVAC (poli acetato de vinila) foi fornecido pela Rhodia e Albri (Campinas); o látex acrílico, pela Albri e rutilo pela Tibrás (Bahia);
- b) os pigmentos foram misturados no látex, com duas gotas de silicone anti-espumante e água necessária para se atingir a viscosidade adequada;
- c) a mistura foi feita com a ajuda de um homogeneizador por 5 min;
- d) a mistura foi sonicada por 1,5 min;
- e) a mistura pigmentada de látex foi espalhada sobre uma lâmina de vidro (7,5 cm x 2,5 cm), fornecidos pela Perfecta, com a ajuda de um bastão de vidro e guias de 185 µm de altura, para regular a espessura do filme.

Os filmes foram secos à temperatura ambiente por, no mínimo, 48 horas.

Foram utilizadas as amostras 3 e 8* tratadas termicamente e não tratadas termicamente.

* Estas foram as amostras escolhidas como as melhores a serem utilizadas num processo de opacificação a alta temperatura.

4.9.2- Medida de espessura dos filmes

As espessuras dos filmes secos foram medidas através da norma ASTM D1005-84 [77], utilizando-se um micrômetro.

4.9.3- Caracterização ótica dos filmes

Foi medida a refletância dos filmes no instrumento MacBeth, usando-se luz D-65 (exceto para as medidas de índice de brancura, onde se usa o iluminante C), sob um ângulo de observação de 10° (CIE 1964) [78,79]. Os resultados foram obtidos para comprimentos de onda entre 360 a 740 nm.

Os resultados dos espectros de luz refletida foram usados para se calcular o índice de brancura (de acordo com o padrão CIE), o índice de opacidade, o parâmetro de Kubelka-Munk (K/S) e o poder de tingimento. Os cálculos foram efetuados por um software que acompanha o equipamento MacBeth.

O índice de brancura compara a cor da amostra com a cor de um determinado padrão (em nosso caso, um filme contendo apenas rutilo como pigmento). Esta comparação depende das coordenadas cromáticas e das equações usadas (no nosso caso, foi usado o sistema coordenado padrão CIE). O software utiliza a equação descrita na norma ASTM E-313-73 (1979) [80].

O índice de opacidade, que corresponde, na verdade, à razão de contraste, foi medido utilizando-se os cálculos do mesmo software, de acordo com a norma ASTM D2805-88 e pode ser considerado um valor indireto para descrever o poder de cobertura (hiding power) do filme. O índice de opacidade é avaliado comparando-se as refletâncias do mesmo filme sobre fundo negro e um fundo branco.

O poder de tingimento (tinting strength) foi medido da forma descrita na norma ASTM D2745-93, através dos valores dos parâmetros de Kubelka-Munk (K/S) [79,81,82].

As fórmulas da teoria de Kubelka-Munk são as mais usadas para se calcular o poder de espalhamento de luz de um filme, usando-se valores de refletância. Esta teoria também é capaz de fornecer valores de refletância usando-se expressões que envolvem funções hiperbólicas e hiperbólicas inversas do poder de espalhamento.

Dois parâmetros são relevantes nesta teoria: K (coeficiente de espalhamento) e S (coeficiente de absorção). K/S, por sua vez, indica a efetividade de uma amostra em espalhar luz. O parâmetro (K/S) corresponde ao valor médio, para todos os comprimentos de onda de 360 a 740 nm.

4.9.4- Testes de resistência dos filmes à intempérie

Usando-se a metodologia de preparação descrita no item 4.9.1, os filmes de PVAC e acrílico com PVC total de 20% e com proporções variadas de fosfato de alumínio e rutilo foram expostos ao ambiente durante 2 meses.

Como a opacificação *in-situ* das amostras de número 3 e 8 (as escolhidas para o tratamento térmico) ocorre da mesma forma, usamos somente a amostra 8 para a teste de resistência à intempérie, pois esta apresenta rendimento maior (em massa) na sua síntese.

Os filmes foram caracterizados durante a exposição à intempérie através de: medidas de suas espessuras e massas, observações visuais e por MEV das superfícies dos filmes, e medidas de refletância.

4.9.5- Envelhecimento das misturas de látex e pigmento

Para a verificação da possível existência de problemas devido ao fosfato de alumínio envelhecido em misturas de tintas (possível perda de poder de opacificação, por exemplo), realizamos ensaio de envelhecimento de misturas de látex, contendo pigmento, água e antiespumante (simulando uma mistura de tinta), com PVC de 20%.

3 ml de cada uma das misturas de látex PVAC e acrílico foram preparados conforme descrito no item 4.10.1. Variamos o tipo de látex (acrílico ou PVAC) e as proporções de rutilo/fosfato de alumínio como pigmento, como no item 4.10.4.

1 ml foi imediatamente utilizado para a preparação de filmes, e os 2 ml restantes, foram guardados (para envelhecimento) em tubos de ensaio com tampas rosqueadas por 2 meses à temperatura ambiente, num armário.

Após este período, o conteúdo dos tubos de ensaio foi agitado, com ajuda de um bastão de vidro (como normalmente faz o usuário de tintas), e utilizado para preparar novos filmes.

Espectros de refletância dos dois tipos de filme (de mistura envelhecida e não envelhecida) foram obtidos e comparados.

Utilizamos, assim como no item 4.9.4, a amostra 8 de fosfato de alumínio.

4.10- Tentativas de opacificação de partículas fora de filmes e sem aquecimento

Foram realizados testes para se verificar a possibilidade de promovermos a opacificação *in-situ* das partículas sem que as embebêssemos em uma resina, na forma de pó, e sem aquecimento a alta temperatura.

Para tanto, procuramos reproduzir nas partículas, as mesmas condições de molhabilidade e secagem que ocorrem no interior do filme. (Condição em que foi observado a auto-opacificação das partículas).

Os testes consistiam nas seguintes etapas:

- 1- imersão das partículas em um solvente, num tempo de aproximadamente 10 minutos. Este tempo corresponde àquele gasto no procedimento de preparação de um filme desde a mistura das partículas com o látex, até o espalhamento da mesma sobre lâmina de vidro.
- 2- separação das partículas do sobrenadante;
- 3- colocação das partículas umedecidas sobre lâminas de vidro;
- 4- secagem a velocidades variadas (a vácuo, na estufa, ou ao ambiente);
- 5- observação da opacidade das partículas através da imersão das mesmas em Nujol.

Os solventes usados foram: água pura, água contendo tensoativo (solução 1% de cloreto de cetilpiridínio), álcool e mistura água-álcool (1:1). A secagem era feita ou sob vácuo por 20 min à temperatura de 26°C, ou em estufa por 20 min a 120°C ou à temperatura ambiente (cerca de 26°C) por 40 min.

Para verificar qual seria a diferença entre as partículas entumescidas em água, e partículas entumescidas em água com tensoativo, observamos ambos os tipos de partícula após secagem, no microscópio eletrônico de transmissão.

Amostra 8 foi utilizada nesses testes.

5) RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1- *Síntese dos fosfatos de alumínio*

As sínteses foram realizadas segundo o plano fatorial da tabela 1. Foram obtidos 8 diferentes produtos com diferentes relações molares de Al:Na:P, que estão apresentados na tabela 2.

O rendimento de cada síntese mostrou-se reprodutível (dentre as duplicatas) e a diferença máxima da massa de produto entre as preparações foi de 0,5 g (na amostra 8). A preparação de maior rendimento é a de número 4.

Nesta mesma tabela podem ser observados os resultados das determinações químicas feitas em duplicatas.

TABELA 2- Composição do fosfato de alumínio sintetizado.

amostra	massa (g)*	% Al (massa) ± 1.0 %	% P (massa) ± 0.6 %	% Na (massa) ± 0.6 %	P:Al (molar) ± 0.2	Na:Al (molar) ±0.09	pH do sobrena- dante ± 0.2
1	1,53	17,0	15,4	4,4	0,8	0,30	9,5
2	3,36	16,2	16,5	3,3	0,9	0,24	8,9
3	2,47	11,8	20,5	8,4	1,5	0,84	8,5
4	6,02	10,8	20,9	6,8	1,7	0,74	6,8
5	1,45	17,8	14,4	4,4	0,7	0,29	10,8
6	2,57	17,7	13,3	3,1	0,7	0,21	10,0
7	3,80	13,5	18,3	8,5	1,2	0,74	9,8
8	4,03	14,7	17,5	6,8	1,0	0,54	9,6

* a maior diferença observada em uma duplicata foi de 0,5g, na amostra 8.

A tabela 2 nos indica que a proporção dos íons nos precipitados não corresponde às proporções dos elementos nas soluções reagentes.

Os efeitos das concentrações de cada reagente no rendimento e na composição do produto final estão na tabela 3.

TABELA 3- Efeito das variáveis do plano fatorial sobre o rendimento e a composição elementar dos precipitados.

VARIÁVEL	VALOR DO EFEITO			
	Massa de produto (g)	% Al	% P	% Na
A = $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$	$1,68 \pm 0,24$	$-0,14 \pm 0,36$	$1,68 \pm 0,24$	$-1,39 \pm 0,16$
B = $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$	$1,85 \pm 0,24$	$-4,50 \pm 0,36$	$4,43 \pm 0,17$	$3,83 \pm 0,16$
C = $[\text{NH}_4\text{OH}]$	$-0,38 \pm 0,24$	$2,00 \pm 0,36$	$-2,44 \pm 0,17$	$-0,02 \pm 0,16$
A X B	$0,21 \pm 0,24$	$0,28 \pm 0,36$	$-0,12 \pm 0,17$	$-0,22 \pm 0,16$
A X C	$1,01 \pm 0,24$	$0,69 \pm 0,36$	$-0,82 \pm 0,17$	$-0,08 \pm 0,16$
B X C	$0,05 \pm 0,24$	$0,84 \pm 0,36$	$-0,36 \pm 0,17$	$0,04 \pm 0,16$
A X B X C	$-0,65 \pm 0,24$	$0,45 \pm 0,36$	$0,26 \pm 0,17$	$0,03 \pm 0,16$

A tabela 3 mostra que o aumento no nível de fosfato leva a um aumento do teor de P e Na e a uma diminuição de Al no precipitado. Já o nível de Al influi diferentemente em cada um desses elementos: o aumento no nível de Al leva à diminuição de Na, enquanto aumenta P. Isso concorda com a idéia de que um aumento de alumínio permite a precipitação de uma maior quantidade de fosfato, competindo com Na^+ . Pa Ho Hsu [83] diz em seu trabalho que alumínio e fosfato precipitam, imediata e completamente no ponto isoelétrico, que foi definido como o ponto onde a soma de cargas de H_2PO_4^- e OH^- se iguala à de Al^{3+} .

Observa-se também que tanto aumentando-se a quantidade de alumínio ou fosfato no reagente, a níveis altos de NH_4OH (ou seja, a pH's mais altos) forma-se materiais mais ricos em alumínio e mais pobres em fosfato. Isto é facilmente explicado pela crescente hidrólise de alumínio com o aumento de pH [83] (entretanto, note-se que em pH muito elevados ocorre a formação de hidroxocomplexos solúveis).

As melhores condições para se obter um bom rendimento do produto, são as altas concentrações de P e Al e o nível baixo de base (o pH alto ajuda no rendimento até um certo ponto, diminuindo em concentrações mais altas).

5.2- Caracterização estrutural

Os espectros de infravermelho (IV) são apresentados na Figura 2.

Os espectros das amostras não diferem muito quanto às principais bandas (Figura 2.a). As intensidades relativas das mesmas é que diferem de amostra a amostra. A atribuição das bandas é mostrada na tabela 4.

TABELA 4- Tabela dos dados de IV.

bandas observadas (ν_{\max})	atribuição
3300 cm^{-1}	ν O-H
1650 cm^{-1}	δ OH ₂
1410 cm^{-1}	δ -NH ₄ ⁺ ou ν O-NO ₂ [†]
1090 cm^{-1}	ν P-O
900 cm^{-1}	δ P-O-P
845 cm^{-1}	δ POH
650 cm^{-1}	δ P-O [‡]

A bandas mostram a presença de fosfatos ou hidroxofosfatos, água e amônio e/ou nitrato [84-86].

Segundo as referências [87,88], uma maneira de se avaliar a força de pontes de hidrogênio do sistema é observando-se o máximo de absorção da banda de estiramento O-H, por volta de 3400 cm^{-1} . Segundo este critério, quanto menor for o número de onda do mínimo da banda, menor será a distância entre os átomos de oxigênio em O—H—O, ou seja, mais fortes e curtas serão as pontes de hidrogênio. Nos espectros da figura 2, a forma da banda e a posição do máximo de absorção sugerem a existência de quantidades elevadas de água de hidratação, fortemente associada por pontes de hidrogênio.

Na figura 2.b constam espectros de uma das amostras após o aquecimento a alta temperatura. Nota-se a perda de água, de amônio ou nitrato, que devem volatilizar durante o aquecimento dos pós.

[†] o ânion nitrato, quando livre, apresenta duas vibrações ativas no infravermelho ν_2 (A_2'') a 826 cm^{-1} e ν_3 (E') a 1358 cm^{-1} [85].

[‡] não podemos descartar a possibilidade de que a banda seja devida a um estiramento da ligação Al-O [84], ou mesmo a resíduos de íons nitrato.

Todas as bandas do espectro de IV são largas indicando muitas absorções em ligações a comprimentos de onda muito próximas. Esse fato é consistente com um modelo, segundo o qual há uma distribuição desordenada e heterogênea de íons no composto, que interagem entre si desuniformemente [89].

Esses resultados demonstram que os precipitados são agregados iônicos bastante complexos, com uma grande variabilidade de sítios, de uma amostra para outra, e também com uma ampla distribuição de sítios dentro de uma mesma amostra.

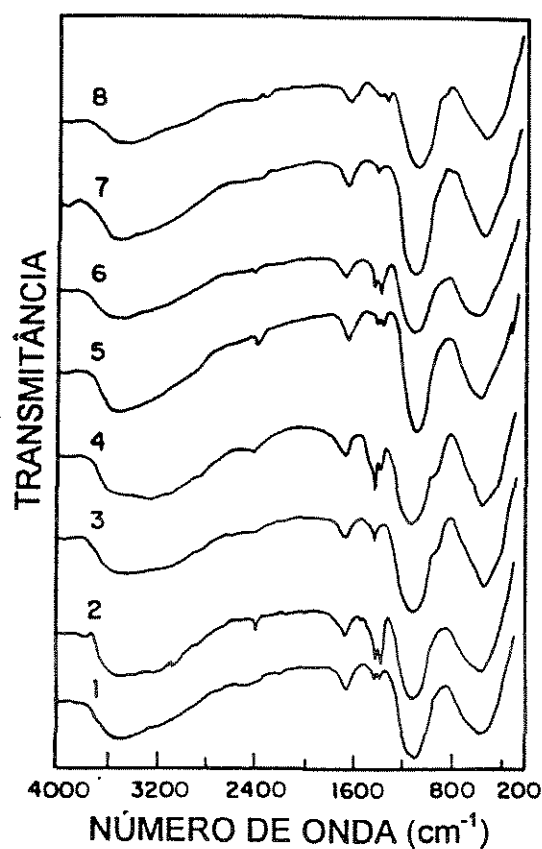


FIGURA 2.a - Espectros IV das oito amostras de fosfato de alumínio preparadas segundo o plano fatorial. As amostras seguem a mesma numeração das tabelas 1 e 2.

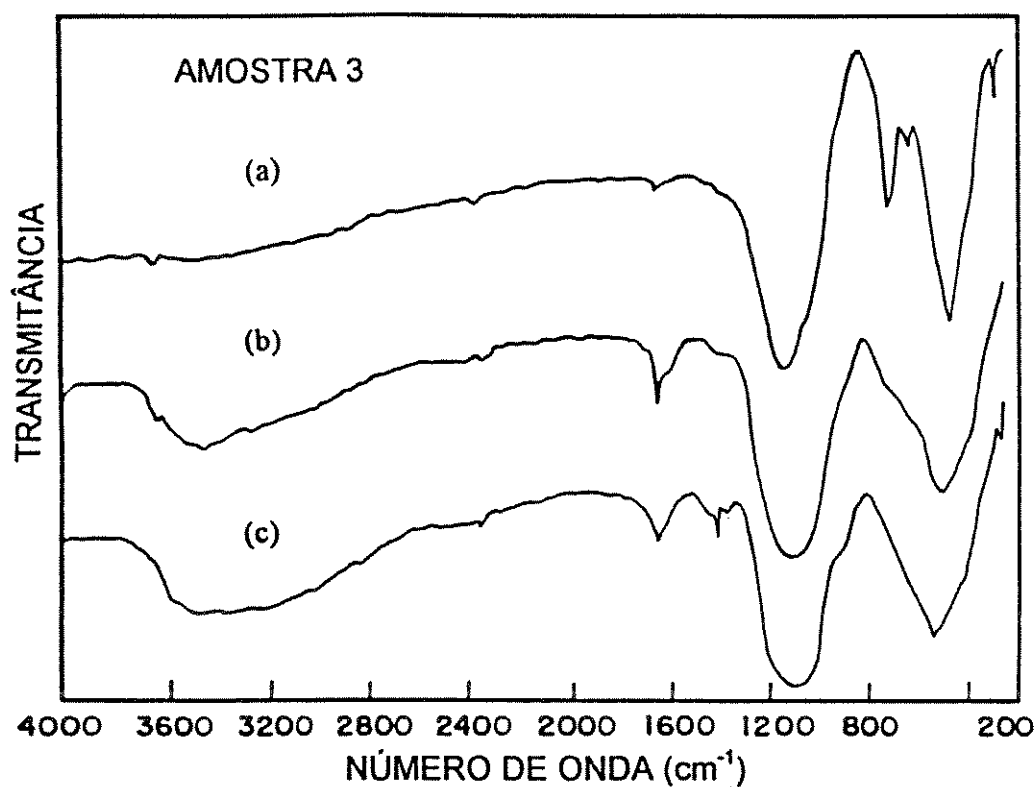


FIGURA 2.b- Espectro de IV de fosfato de alumínio (amostra 3) após aquecimento. Condições de aquecimento: a) 500°C, 5 min; b) 400°C, 5 min; c) amostra 3 não-aquecida.

Os difratogramas de raio-X são apresentados na figura 3. Observa-se que os materiais são compostos não-cristalinos.

Os difratogramas mostram halos largos. Todos os difratogramas apresentam em comum um halo cujo máximo está em torno de 28-29° com uma largura à meia altura de aproximadamente 6°.

Este halo é mais acentuado nas amostras 3, 4, 7, e 8, que são os compostos mais ricos em fosfato. Nos outros compostos (em particular, a amostra 6), este halo está fundido a um outro, a 15-20°.

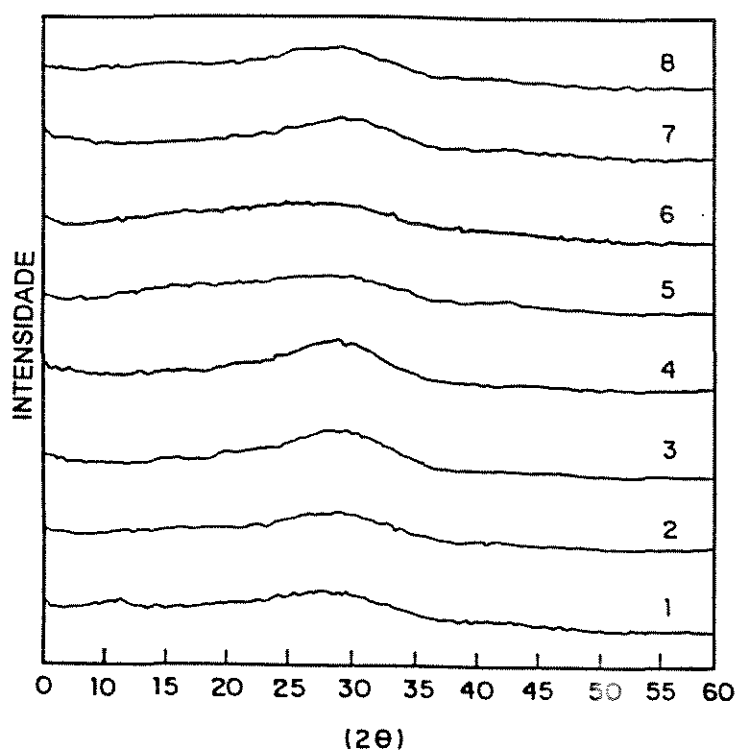


FIGURA 3- Difratoograma de RX de fosfato de alumínio (não-aquecidas) Numeração de amostras é similar as das tabela 1 e 2.

As análises elementares, os espectros de IV e os difratogramas de RX nos levam a concluir que estes fosfatos de alumínio consistem em compostos variados, que podem conter muitas combinações de agregados dos íons dos reagentes iniciais: PO_4^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , Al^{3+} , Na^+ , OH^- , NH_4^+ e água. A riqueza destas combinações nos garante uma grande variabilidade de comportamentos desses sólidos.

5.3- Ensaio térmico e análises das características térmicas das amostras

5.3.1- Aquecimento de pós e pastilhas de fosfato de alumínio

5.3.1.1- Aquecimento de partículas de fosfato de alumínio no microscópio eletrônico de transmissão

MET (microscopia eletrônica de transmissão) foi utilizada para um exame prévio das transformações térmicas das amostras obtidas. Isto foi feito submetendo-se a amostra a um feixe intenso de elétrons e observando a formação, o crescimento, a coalescência e o colapso das bolhas e o amolecimento e a sinterização das partículas.

As observações constam da tabela 5.

TABELA 5- Características das amostras de fosfato de alumínio, sujeitas a um feixe eletrônico intenso, no microscópio eletrônico de transmissão.

Amostra	CARACTERÍSTICAS
1	sinteriza, contrai pouco
2	idem
3	amolece facilmente, contrai, sinteriza, forma bolhas que colapsam com aquecimento adicional
4	forma bolhas que resistem ao colapso
5	é heterogênea: poucas partículas amolecem e maior parte das partículas são refratárias
6	é refratária
7	contrai, forma grandes bolhas que colapsam com aquecimento adicional
8	amolece, forma bolhas que colapsam com aquecimento adicional

As amostras 1, 2, 5 e 6 mostram-se mais resistentes ao aquecimento, e não apresentam formação de bolhas, portanto não se adequam ao uso para a formação de pigmentos ocos por aquecimento. O aquecimento sob feixe de elétrons é uma condição pouco usual. Por essa razão, esses resultados foram verificados aquecendo os pós em muflas.

5.3.1.2- Aquecimento de pós de fosfato de alumínio em mufla

Os resultados de ensaios de aquecimento de pós em mufla estão descritos na tabela 6. Nesses ensaios, os pós foram introduzidos em pequenas quantidades (~1g), espalhados em uma tampa de cadinho de platina, em mufla pré aquecida.

TABELA 6- Transformações observadas no fosfato de alumínio em pó sob aquecimento em mufla.

condição amostra	400°C		500°C		700°C	
	5 min	10 min	5 min	10 min	5 min	10 min
1	sem modificação [§]		sem modificação		formação de pequenos poros, contração de volume	
2	sem modificação		sem modificação		formação de pequenos poros, pequena contração de volume	
3	sem sinterização, poucas partículas opacas ^{**} , heterogeneidade		sinterização, poucas partículas opacas, heterogeneidade		liquefação	
4	sem modificação		opacificação das partículas	aumento dos poros	sinteriza, formação de partículas opacas	
5	sem modificação		sem modificação		sem modificação	
6	sem modificação		sem modificação		sem modificação	
7	sem modificação		partículas opacas, heterogeneidade		liquefação (matriz contém grandes bolhas)	
8	sem modificação		partículas opacas, heterogeneidade		liquefação	

Portanto, os resultados de aquecimentos em mufla foram concordantes com as observações feitas no MET.

[§] Significa: sem modificação visível na forma, no tamanho e no grau de agregação do pó.

^{**} Partículas são consideradas opacas quando mostram-se escuras, quando observadas em Nujol, nomicroscópio ótico.

5.3.1.3- Aquecimento de pastilhas prensadas com pós de fosfato de alumínio

Foram preparadas pastilhas de pós, também submetidos a aquecimento em mufla. As observações então realizadas estão resumidas na tabela 7.

TABELA 7- Transformações observadas nas pastilhas de fosfato de alumínio sob aquecimento.

Amostra	CARACTERÍSTICAS
1	200, 400, 600, 800°C - contração, forma bem definida, superfície lisa, cantos vivos, sem trincas, boa resistência ao manuseio
2	200, 400, 600, 800, 1000°C - contração, forma bem definida, superfície lisa, formação de trincas acima de 800°C, baixa resistência ao manuseio
3	forma bem definida até 400°C; superfície irregular, formação de trincas e expansão do volume acima de 600°C; liquefação a 800°C
4	contração, forma bem definida até 400°C, superfície irregular, formação de trincas e expansão do volume acima de 600°C; cura das trincas e expansão do volume a 800°C; liquefação a 1000°C
5	200, 400, 600, 800°C - contração, forma bem definida, superfície lisa, cantos vivos, sem trincas, boa resistência ao manuseio
6	200, 400, 600, 800°C - contração, forma bem definida, superfície lisa, cantos vivos, sem trincas, boa resistência ao manuseio
7	contração de volume até 400°C; superfície irregular e formação de acima de 600°C; liquefação a 800°C
8	contração de volume e formas bem definidas até 400°C. superfície irregular e formação de acima de 600°C; cura das trincas e superfície irregular a 800°C; expansão de volume até 1000°C

Observe que as amostras 3 e 7 amolecem muito, e fundem-se a temperaturas mais baixas que as demais amostras. Já as amostras 1, 2, 5, e 6 mantêm-se pouco alteradas, contraindo-se um pouco, mas suas pastilhas mantêm a forma inicial. As amostras 4 e 8 contraem e expandem a partir da temperatura de 800°C, apresentando poros fechados macroscópicos visíveis em seu interior.

Através de todos os resultados dos ensaios térmicos podemos afirmar que os materiais contendo maior quantidade de Na e P amolecem mais facilmente a alta temperatura, enquanto que as amostras mais ricas em Al tendem a ser mais refratárias.

As amostras com $P:Al \geq 1$ apresentam maior possibilidade de sofrerem opacificação a altas temperaturas, devido à formação de poros fechados, como mostram os ensaios com as amostras 1, 2, 3, 4, 7 e 8, nos quais diferentes graus de formação de poros foram observados. Dentre estes, os que apresentam maior quantidade de Na (amostras 4 e 8) amolecem com maior facilidade do que as amostras 1 e 2 e a maiores temperaturas do que as amostras 3 e 7. Essas últimas podem formar partículas opacas a temperaturas relativamente baixas. A amostra 3, por exemplo, pode opacificar-se a 400°C chegando a fundir a 700°C (temperatura em que as amostras de polifosfato de alumínio começam a formar poros). Uma característica observável nessa mesma amostra é a heterogeneidade de suas partículas: umas resistem mais à formação de poros que outras.

O tamanho dos poros formados e sua localização dentro das partículas também variam.

Outro fato é que, diferentemente das amostras de polifosfatos, o fosfato de alumínio apresenta formação de poros fechados sem mostrarem, necessariamente, uma expansão volumétrica, pois as pastilhas se contraem à mesma temperatura em que os pós se opacificam.

Algumas amostras não trincam ao contrair, nem formam poros macroscópicos, mantendo superfícies lisas e cantos vivos (amostra 1 e 5). Outras, contraem e trincam (amostra 2 e 6). Os materiais obtidos de 1 e 5, após aquecimento, apresentam boa resistência ao manuseio.

Nas pastilhas das amostras 4 e 8, há formação de trincas que curam após o aquecimento a temperaturas mais altas. Isso indica que à temperatura de 600°C, algum material se volatiliza e induz tensões na pastilha, trincando-a, mas a temperaturas mais altas, a mobilidade da massa aumenta, e ocorre a cura das trincas, sob ação da tensão superficial.

A liberação de material volátil através das trincas e da superfície e até mesmo as possíveis sinterização e condensação das partículas de fosfato podem explicar a contração das pastilhas. Se o material volatilizado for aprisionado numa matriz mole e

viscosa, ocorre a expansão volumétrica da pastilha (como na fase final de aquecimento das pastilhas das amostras 4 e 8).

A pastilha da amostra 4 aquecida a alta temperatura foi fraturada e a sua superfície de fratura foi observada por MEV. Os resultados estão na figura 4. Nota-se muitos poros interligados e coalescidos, e evidências de amolecimento da matriz sólida.

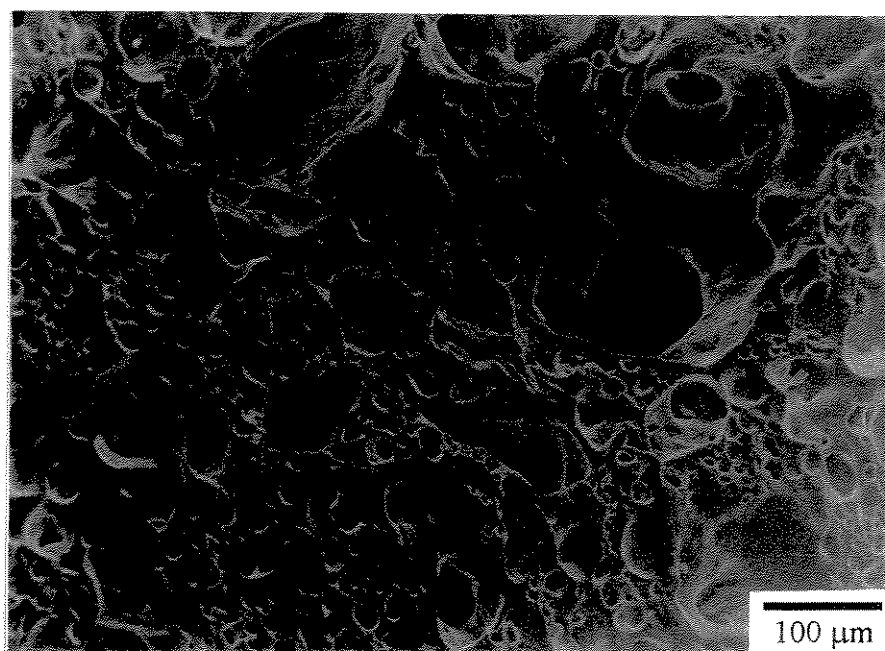


FIGURA 4- Micrografia eletrônica de varredura de uma superfície de fratura da pastilha (prensada sob 150 kg/cm^2 , por 5 min) da amostra 4 aquecida até 800°C por 5 min.

Analogamente ao caso das pastilhas, a formação dos poros fechados só é possível nas partículas de fosfato de alumínio, se a massa sólida adquirir uma condição reológica adequada (ou seja, amolecer suficientemente) ao mesmo tempo em que há a volatilização de componentes dessa massa. Esta condição reológica adequada corresponde àquela em que há mobilidade suficiente dessa massa para a formação de poros, mas não suficiente para o seu colapso ou coalescência. Esta combinação de características possibilita o aprisionamento de bolhas na massa.

O amolecimento da massa é concomitante com uma mobilidade maior de seus íons, que é refletida na queda de resistência das medidas termocondutimétricas.

A figura 5 mostra as micrografias óticas de pós antes e depois de aquecimento, assim como ultramicrografias correspondentes dos mesmos campos.

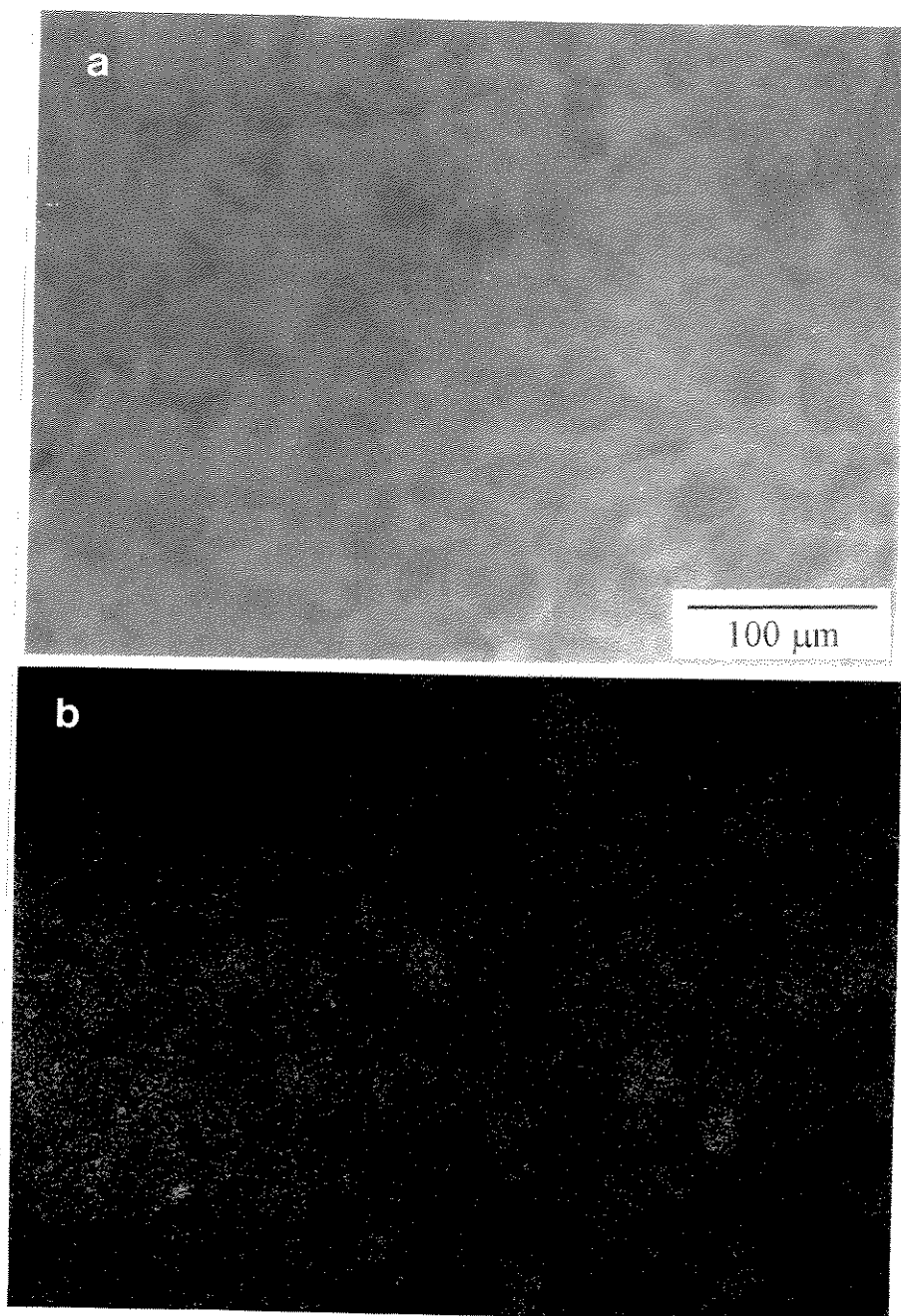


FIGURA 5- Micrografias óticas de partículas imersas em Nujol:

a) partículas de fosfato de alumínio não-aquecidas;

b) ultramicrografia do mesmo campo de (a);

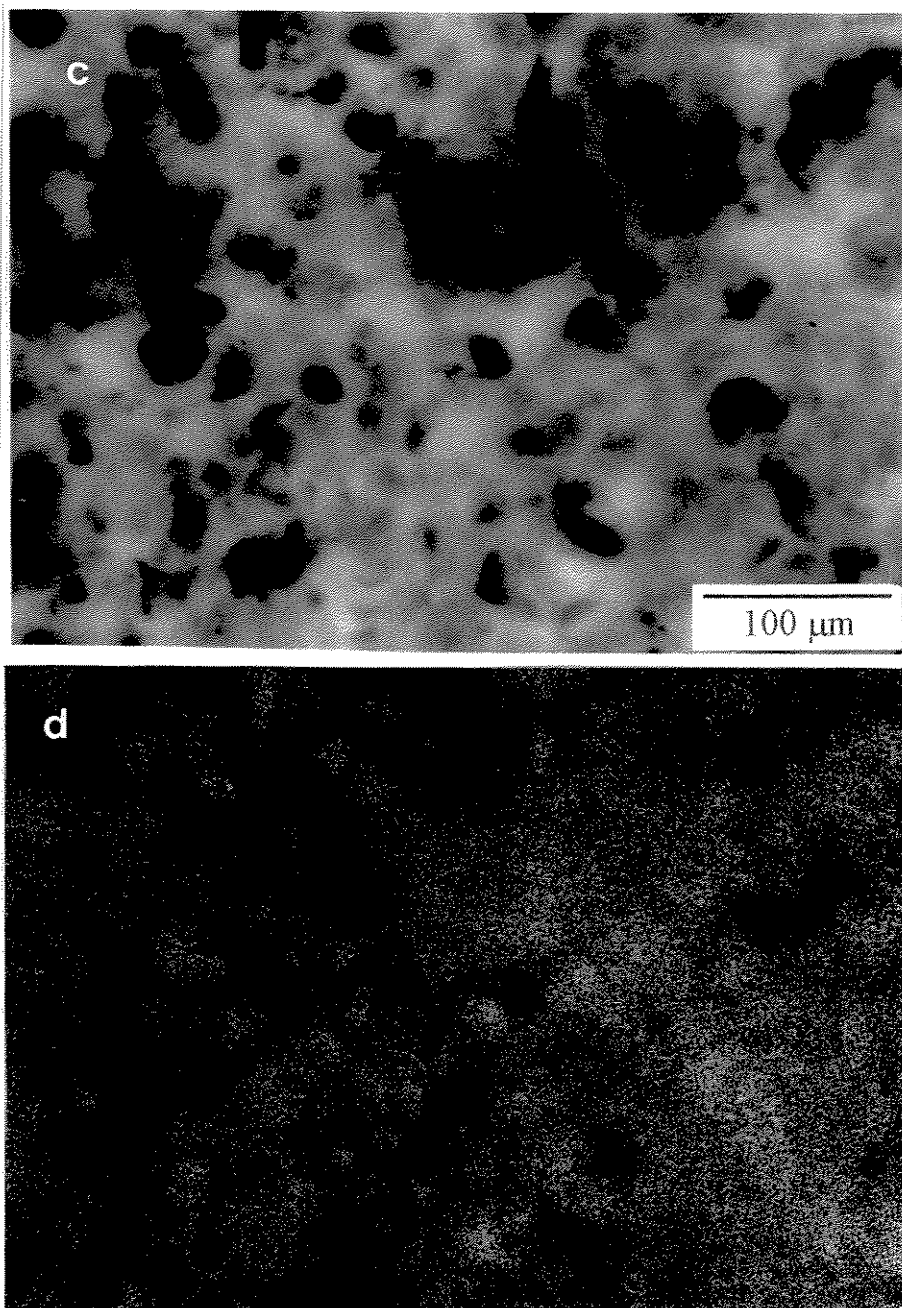


FIGURA 5- (continuação):

c) partículas de fosfato de alumínio aquecidas (500°C, 5 min) (amostra número 4).

d) ultramicrografia do mesmo campo de (c);

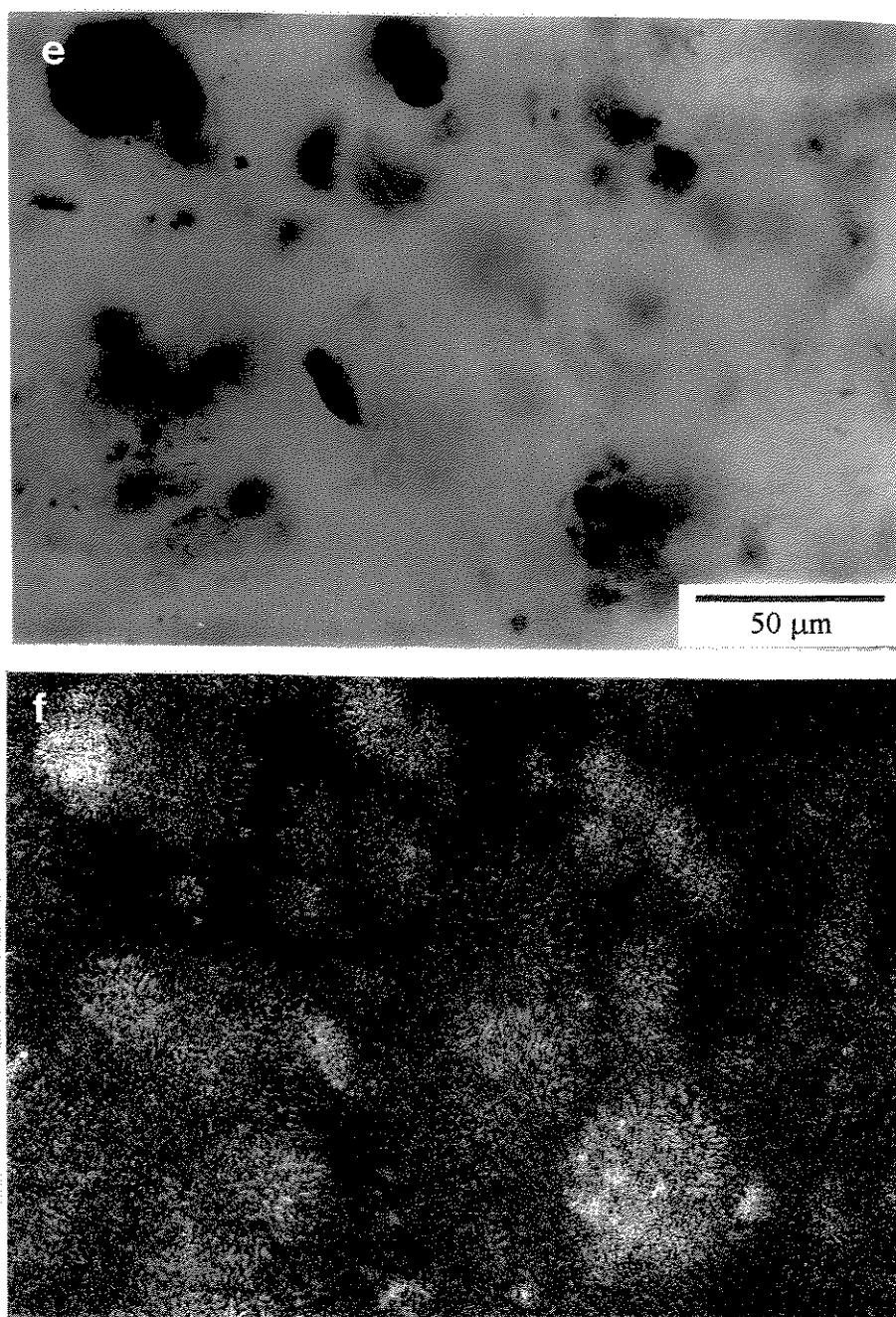


FIGURA 5- (continuação):

e) partículas de fosfato de alumínio aquecidas (500°C, 5 min) (amostra número 3).

f) ultramicrografia do mesmo campo de (e);

As amostras que não foram aquecidas mostram-se isotrópicas, quando imersas em Nujol e observadas em microscópio ótico.

A figura 5 mostra claramente a capacidade que as partículas, contendo poros fechados, possuem de espalhar luz. Isto se deve às múltiplas interfaces ar/sólido formadas.

A partir destes resultados, escolhemos as melhores amostras e suas condições ótimas de tratamento. Sendo as amostras com maior teor de P as mais promissoras, fez-se uma análise qualitativa dos pós aquecidos às temperaturas de 400, 450, 500, 550, 600°C, das amostras 3, 4, 7 e 8, durante intervalos de tempo que variavam de 5 em 5 minutos. (Note-se que as temperaturas e tempos foram investigados em intervalos menores do que na tabela 6)

Pôde-se observar que, para a ocorrência de uma boa opacificação nas amostras, é necessário que se aumente a temperatura, mas este é um fator que aumenta também o grau de sinterização e a possibilidade da amostra se liquefazer e colapsar.

Em intervalos menores de tempo de aquecimento, requer-se temperaturas maiores, mas numa mesma temperatura a diminuição de tempo leva à diminuição do tamanho dos poros fechados formados, podendo aumentar o poder de espalhamento de luz. No entanto, a diminuição do intervalo de tempo de aquecimento torna o processo mais difícil de se controlar e mais suscetível às flutuações que podem ocorrer durante o tratamento térmico.

Duas amostras escolhidas como boas formadoras de partículas ocas com tratamento térmico foram a 3 e a 8. A amostra 4 não apresentou bom poder de opacificação a alta temperatura, pois apresentava partículas cujas respostas ao aquecimento eram muito heterogêneas; a amostra 7 apresentou características análogas à 3, mas a temperaturas maiores.

A amostra 3 opacifica-se bem a temperaturas mais baixas (a partir de 450°C) do que a amostra 8, mas também apresenta uma tendência maior à sinterização.

Nesta etapa, verificamos que existem algumas características das amostras que influem, contraditoriamente, para a melhor ou pior classificação de uma amostra. Uma característica desejável é amolecer a temperaturas mais baixas. Isto faz com que haja

a possibilidade de formação de poros a temperaturas também mais baixas, mas aumenta a tendência à sinterização.

Vale notar a problemática da heterogeneidade de comportamento das partículas (como da amostra 3): ela torna-se evidente a temperaturas mais baixas, nas quais apenas algumas partículas se opacificam bem. Isso mostra que existem partículas cuja composição permite um amolecimento da massa a temperaturas menores. No entanto, tal heterogeneidade mostrou-se útil, pois as partículas não-opacificáveis a temperaturas menores evitaram uma sinterização maior entre as partículas.

A otimização das condições de tratamento das amostras (3 e 8) foi feita utilizando como resposta o seu grau de opacidade, obtido através de imagens de microscopia ótica. A análise das imagens garante a verificação do grau de opacidade das partículas, sem a influência de fatores como densidade e sinterização, que afetam resultados de outros ensaios como por exemplo a determinação de transmitância de suspensões de partículas.

Cada uma das amostras 3 e 8 foi tratada segundo um plano fatorial de duas variáveis, sendo uma delas em três níveis (tabela 8):

TABELA 8- Plano fatorial para os experimentos de aquecimento de pó.

variável	nível 1	nível 2	nível 3
1- tempo	1 min	3 min	5 min
2- temperatura (amostra 3)	450°C	475°C	500°C
(amostra 8)	550°C	575°C	600°C

A figura de número 6 corresponde às imagens do rutilo observadas no microscópio ótico, da amostra 8 pouco aquecida (morfologia bem próxima à do pó original) e da amostra 3 bem opacificada. As imagens são de luz transmitida, por isso as partículas mais opacas e brancas mostram-se mais escuras. A escala de grau de cinzento possui valores de 0 (branco) a 255 (preto). Nestas constam também o histograma (fração de área) x (grau de cinzento).

A figura 7 corresponde às imagens dos negativos, já digitalizados, com retirada da imagem de fundo e contrastados conforme descrito anteriormente. A escala de cores abrange valores de 0 a 255, da esquerda para a direita.

No rutilo (pigmento branco mais usado comercialmente), mesmo as partículas pequenas espalham bem a luz, mostrando-se bem brancas (no caso, a cor branca, por referir-se a uma imagem de filme negativo da imagem microscópica, corresponde às partes opacas das partículas). No caso da figura 7, as partes mais opacas correspondem às cores amarela, magenta e azul que se situam à direita da escala de cores. Estas cores encontram-se nas partes mais interiores das partículas (partes mais opacas).

Assim, nota-se que as partículas de fosfato de alumínio atingem níveis de opacificação comparáveis aos do rutilo (note as grandes regiões em amarelo), mas ainda apresenta poucas partículas de dimensões pequenas (menores que 10 μm), bem opacificadas. A priori, as partículas grandes e com boa opacidade podem servir como bons extensores de rutilo.

Através do tratamento de imagens de todas as amostras sujeitas ao aquecimento, conseguimos escolher as melhores condições para os seus tratamentos térmicos, visando a obtenção de partículas espalhadoras de luz.

Observamos que a opacificação da amostra 8 é mais sensível a diferenças de temperatura do que os tempos de aquecimento. No caso da amostra 3, a quantidade de partículas opacificadas depende da temperatura, mas o grau de opacificação atingido por partículas individuais não depende tanto dessa variável.

A amostra 3 apresenta boa opacidade a menores temperaturas, embora seja mais heterogênea, e a amostra 8 fornece maior rendimento (em massa) e sinteriza menos, podendo, a temperaturas mais altas, chegar a um alto grau de opacificação; assim, ambas podem ser úteis dependendo das condições em se quer realizar os tratamentos.

Pela observação dos histogramas da figura 6, algumas partículas de fosfato de alumínio atingem opacidade comparável à do rutilo (ambos apresentam partículas com nível de cinzento igual a 255).

Através dessas medidas, chegou-se à conclusão de que as condições ideais de tratamento para cada amostra eram:

	amostra 3: 500°C e 3 min
	amostra 8: 600°C e 1 min

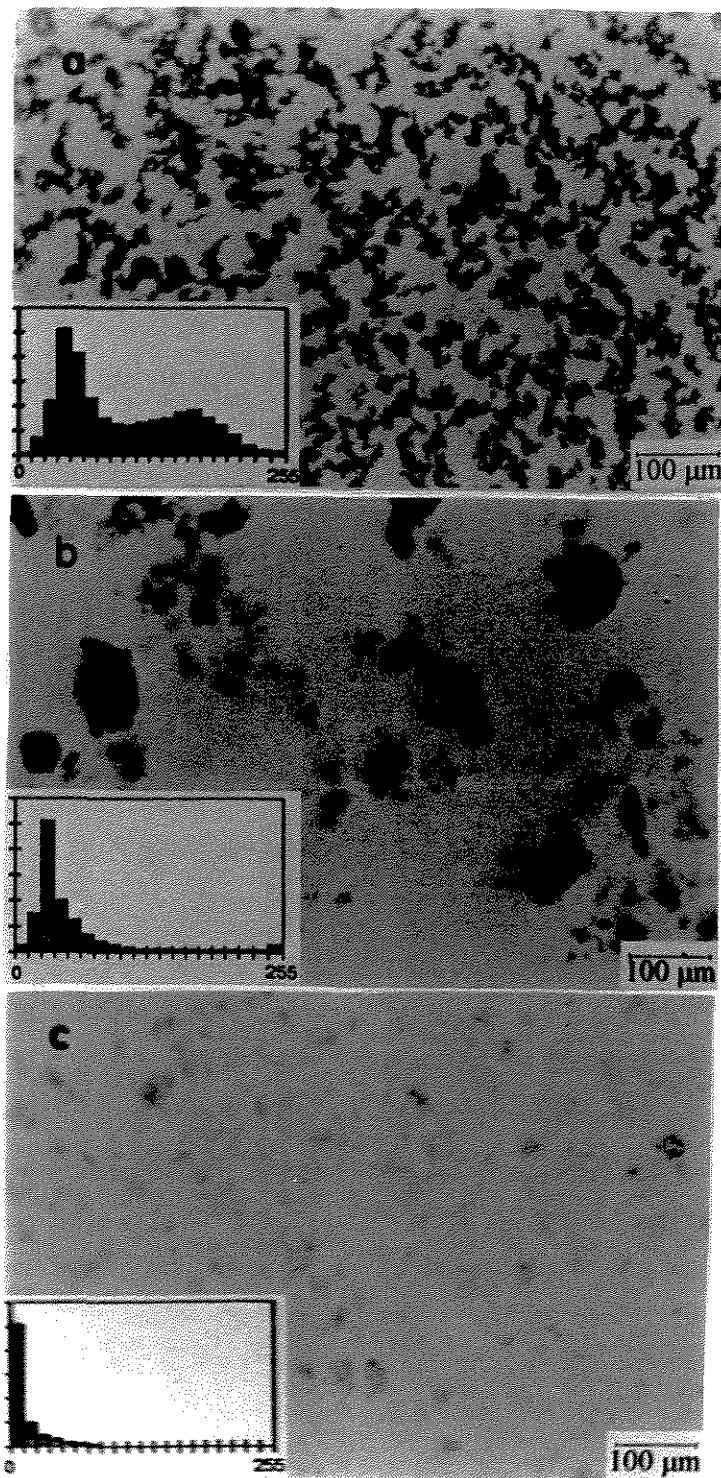


FIGURA 6- Imagens e histogramas de densidade ótica de (a) rutilo; (b) fosfato de alumínio (amostra 3) aquecida a 500°C por 5 min; (c) fosfato de alumínio (amostra 8) aquecida a 550°C por 1 min.

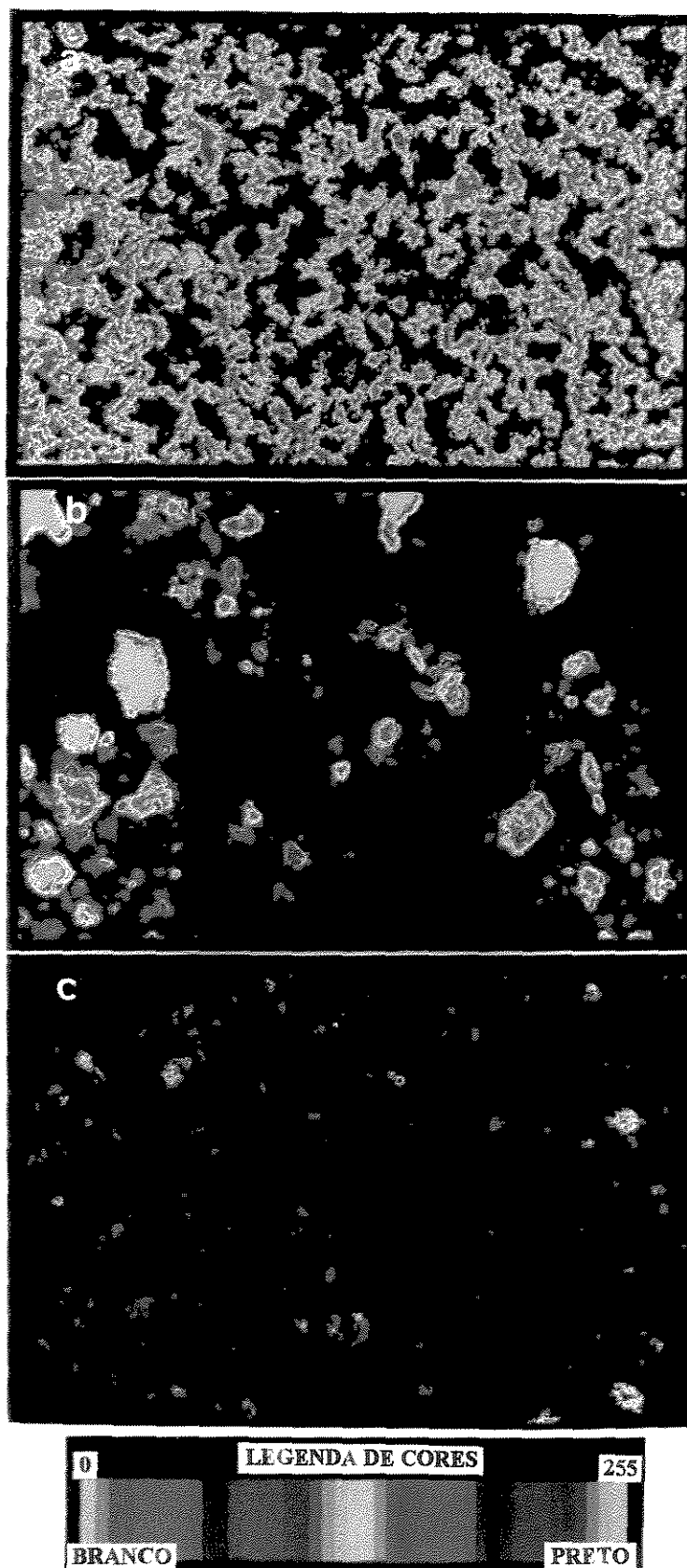


FIGURA 7- Imagens em escala colorida. A colorização é artificial e as cores correspondem a diferentes graus de cinzento, conforme a legenda de cores. As imagens desta figura são as mesmas apresentadas, em branco-e-preto, na figura 6.

5.3.2- Análise termocondutimétrica

Os fosfatos de alumínio à temperatura ambiente são isolantes elétricos.

Duas amostras (2 e 4) com teor de P e Al bem diferenciadas foram caracterizadas por análise termocondutimétrica, cujos resultados são mostrados na figura 8. Segundo os resultados de aquecimento, a amostra 2 opacifica pouco e a 4 opacifica bem.

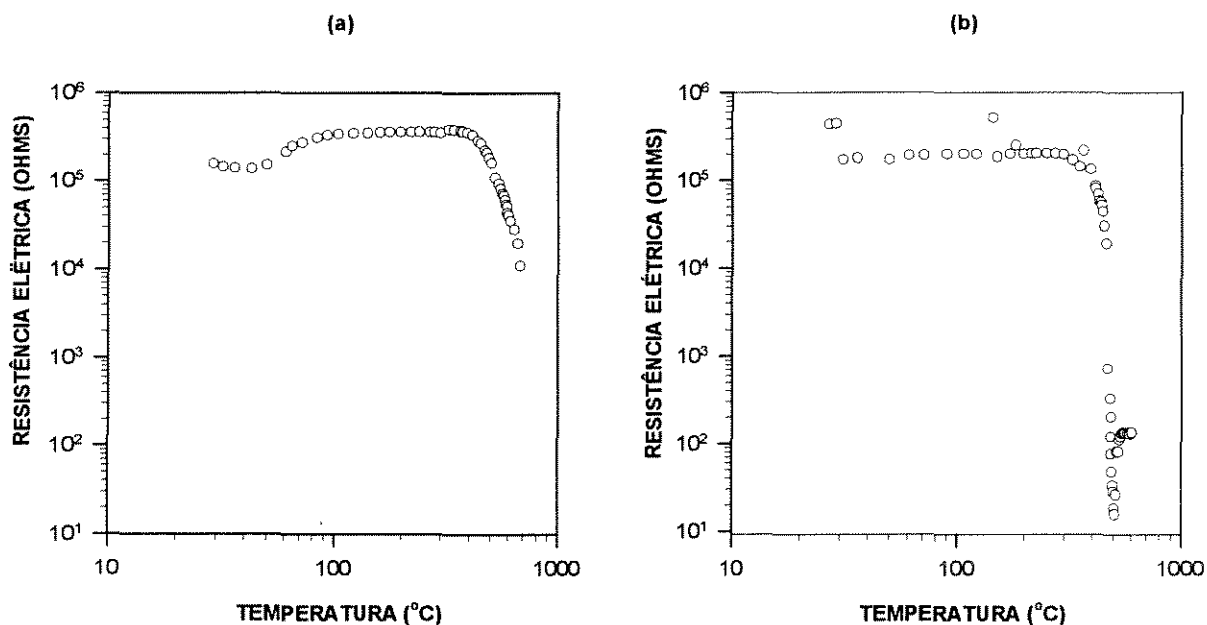


FIGURA 8- Análises termocondutimétricas. a) amostra número 2; b) amostra número 4

Nota-se que a queda de resistência elétrica é mais acentuada na amostra que tende a formar poros (amostra 4). No material que possui menor tendência à formação de poros, a amostra 2, não se atinge um grau adequado de mobilidade iônica. Este resultado concorda com o modelo que pressupõe que para a formação de poros fechados numa matriz sob aquecimento, deve ocorrer o amolecimento da mesma.

A observação de partículas no microscópio eletrônico de varredura permitiu verificar que as amostras aquecidas a temperaturas mais elevadas apresentavam menos irregularidades na superfície, evidenciando também a ocorrência do amolecimento da matriz e a ação da tensão superficial, quando as amostras foram aquecidas (figura 9).

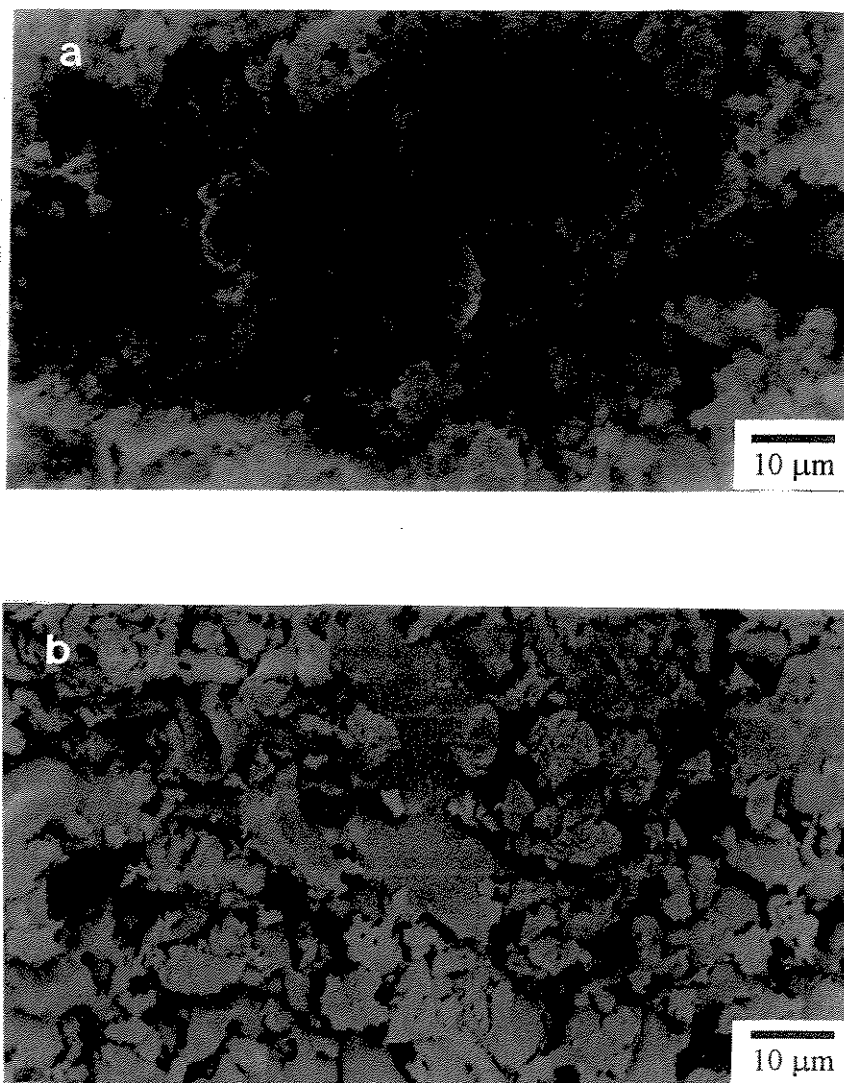


FIGURA 9- Imagem de MEV de partículas da amostra 3 sem (a) e com (b) aquecimento.

5.3.3- Análise termogravimétrica

Foi realizada a análise termogravimétrica das oito amostras de fosfato de alumínio e os resultados são mostrados na figura 10.

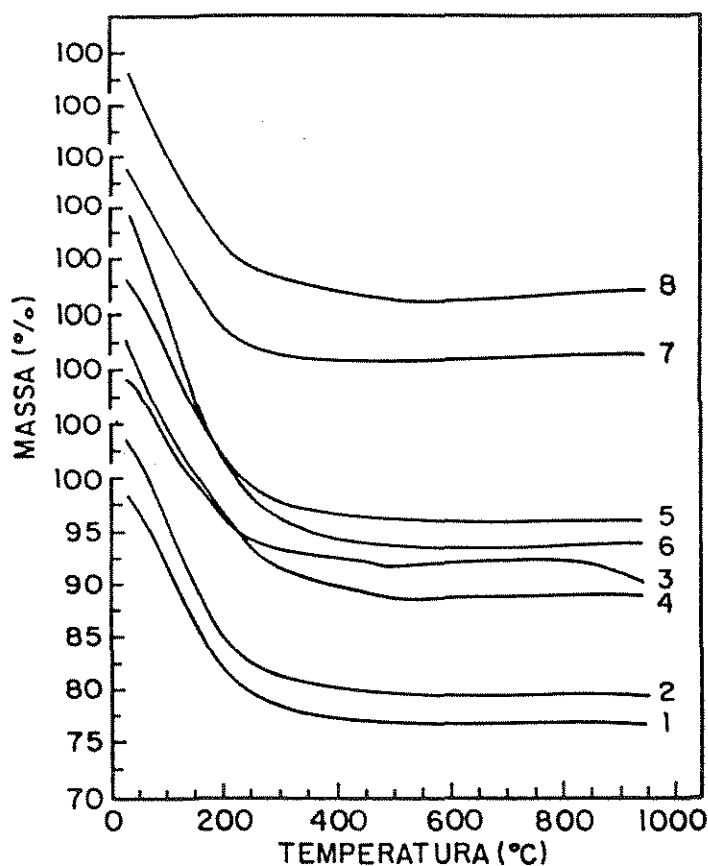


FIGURA 10- Análise termogravimétrica das amostras de fosfato de alumínio.

Na figura 7 nota-se que todas as amostras perdem grande parte da massa, a partir de aproximadamente 200°C. Já a perda de massa varia de uma amostra para outra, o que indica que a fração de água volatilizável (água ligada) é diferente.

As amostras que apresentam as maiores perdas de massa sob aquecimento não correspondem necessariamente às amostras que apresentam formação de poros fechados sob aquecimento. Isto pode ser observado, por exemplo, na amostra 6. Isto indica que a perda de material volátil não é o único requisito para que ocorra a opacificação das partículas, devido à formação de vazios em seu interior. Como afirmamos no item 5.3.2, a mobilidade iônica também é necessária.

5.4 - Caracterização da superfície das partículas das amostras de fosfato de alumínio

5.4.1- Área superficial

A área superficial das amostras 3 e 8 (as escolhidas como melhores amostras para a opacificação a alta temperatura) foi medida após o aquecimento sob diferentes condições e os resultados encontram-se na tabela 9.

TABELA 9- Área superficial do fosfato de alumínio após aquecimento.

amostra	Temperatura e tempo de aquecimento	área (m ² /g)
3	---	76,0 ± 0,4
3	450°C - 5 min	37,1 ± 0,2
3	500°C - 3 min (a)	1,3 ± 0,2
8	---	77,0 ± 0,4
8	550°C - 5 min	11,3 ± 0,6
8	575°C - 5 min	1,93 ± 0,06
8	600°C - 1 min (a)	2,6 ± 0,2

(a) temperatura da condição ótima de tratamento térmico para esta amostra, quanto à opacificação.

Nota-se claramente a ocorrência da sinterização do material quando aquecido (tabela 8). As áreas específicas dos fosfatos (amostra 3 e 8), sem aquecimento são consideradas grandes. (1 g de TiO₂ possui de 7 a 30 m²/g de área superficial dependendo do seu grau [66]).

Esta característica pode facilitar a dispersibilidade do fosfato de alumínio em veículos, já que partículas maiores normalmente apresentam menor tendência à aglomeração se comparados às menores. No entanto, o fato das partículas serem grandes poderia comprometer a compatibilidade física do pigmento com a resina seca, o que parece não ocorrer de acordo com os resultados de ensaios sobre a durabilidade dos filmes sob intemperismo, a serem citados posteriormente.

5.4.2- Análise por EDS

Análise química das superfícies de amostras aquecidas foi realizada através do espectrômetro de raio-X por dispersão de energia acoplado ao microscópio de

varredura (microsonda EDS). A profundidade de amostragem alcançada por esse método é de cerca de 0,5 μm (as partículas variam de tamanho até 50 μm) [61,62].

Os espectros obtidos estão representados na figura 11. Nota-se que a amostra 8 tem um maior teor de alumínio, se comparada à amostra 3. Outra observação é a existência de diferenças de composição entre partículas de uma mesma amostra (vide 3.a e 3.b), comprovando a existência de uma heterogeneidade química que pode provocar comportamentos diferenciados entre diferentes partículas, sob aquecimento.

Esta heterogeneidade, é um resultado inerente do processo de síntese adotado. Embora a mistura de reagentes seja feita sob forte agitação, há ainda a possibilidade de apresentar flutuações de composição no meio reacional. Por outro lado, como o produto é não-cristalino e não-estequiométrico, estas variações de composição são esperadas.

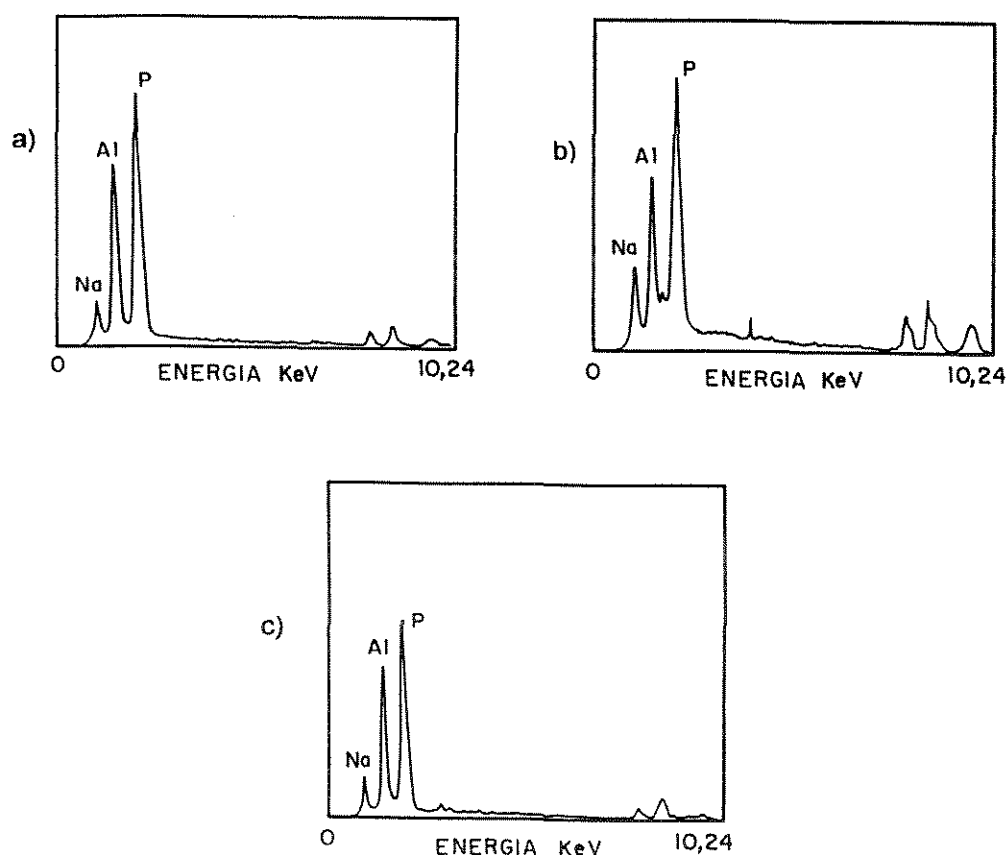


FIGURA 11- Espectros de raio-X (EDS) das amostras 3 (a- partícula grande; b- partícula pequena) e 8 (c).

5.4.3- Potencial Zeta

A figura 12 mostra os potenciais zeta das amostras 3, 6 e 8, em função do pH e da concentração de NaCl.

Nota-se que o potencial zeta do fosfato de alumínio varia muito mais com pH do que com a concentração de sal (pelo menos, nas faixas estudadas).

A figura 13 mostra o gráfico de potencial zeta das amostras 3, 6 e 8 com a variação de pH e com $[Al^{3+}]$, enquanto que a figura 14 mostra o potencial zeta vs $[PO_4^{3-}]$.

Todos os sais adicionados, alteram o pH da solução inicial. Isto é contornado, observando-se a curva ζ vs pH. Por essa razão, cada um dos gráficos das figuras 13 e 14 vem acompanhado de um gráfico correspondente em potencial zeta vs pH, para se distinguir o efeito do pH e o efeito da concentração dos íons.

Desse modo, os gráficos indicam que a adição do íon alumínio não influi muito (a variação observada é devido à mudança do pH), enquanto que os íons fosfato deslocam a curva de ζ vs pH para a esquerda.

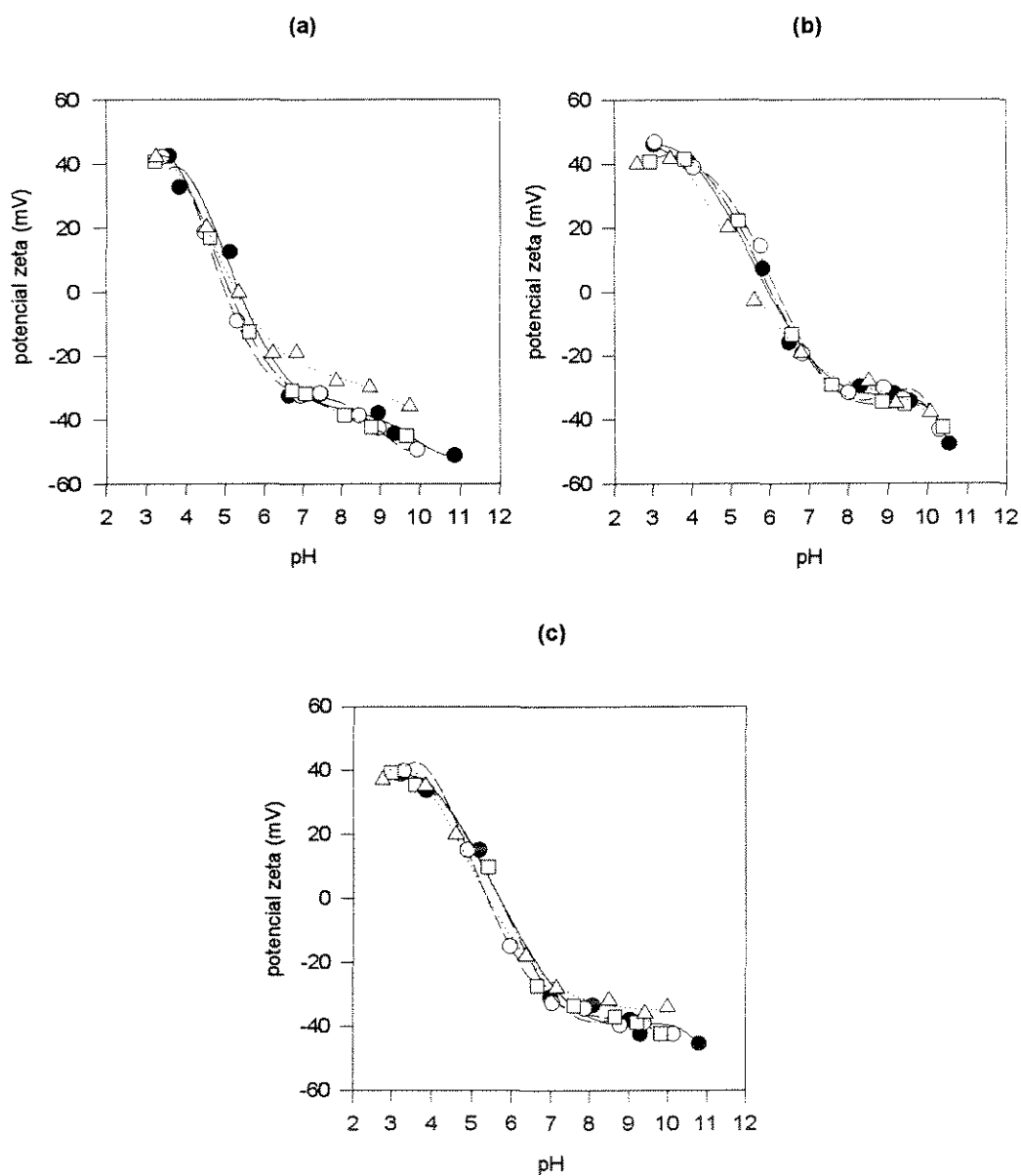


FIGURA 12 - Medida de potencial zeta *versus* pH, variando-se a concentração de sal (● sem adição de Na Cl, ○ [NaCl] = 0,001 M, □ [NaCl] = 0,01 M, △ [NaCl] = 0,1 M), para: a) amostra 3; b) amostra 6; c) amostra 8;

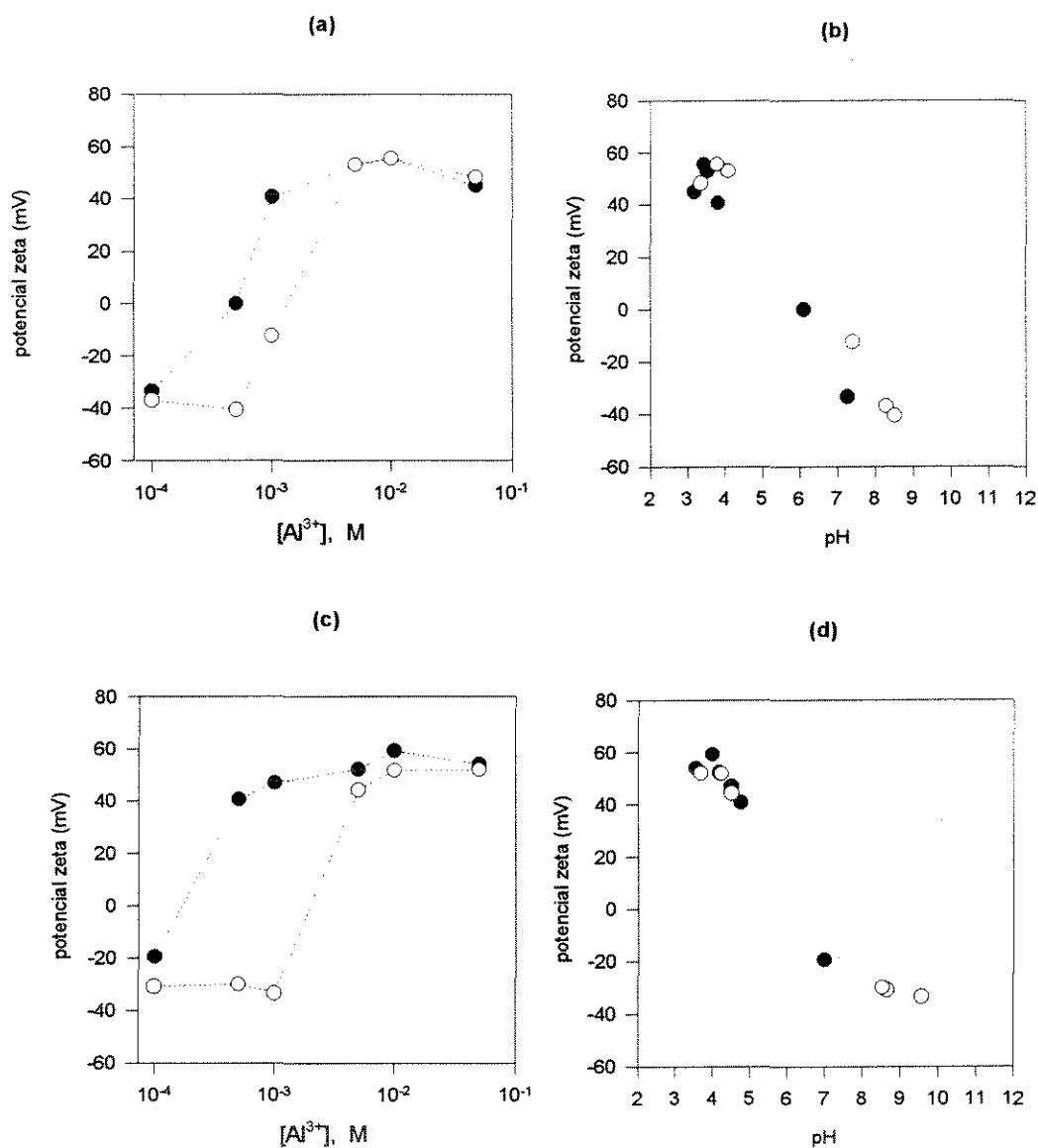


FIGURA 13- Medida de potencial zeta versus $[Al^{3+}]$

(Os pHs dos diferentes pontos podem ser lidos nas figuras 13.b, 13.d e 13.f: ● adição de $Al(NO_3)_3$, somente; ○ adição de $Al(NO_3)_3$ a pH mais básico (adição de NaOH)), para:

- a) amostra 3; b) gráfico de potencial zeta versus pH correspondentes às medidas de (a);
c) amostra 6; d) gráfico de potencial zeta versus pH correspondentes às medidas de (c);

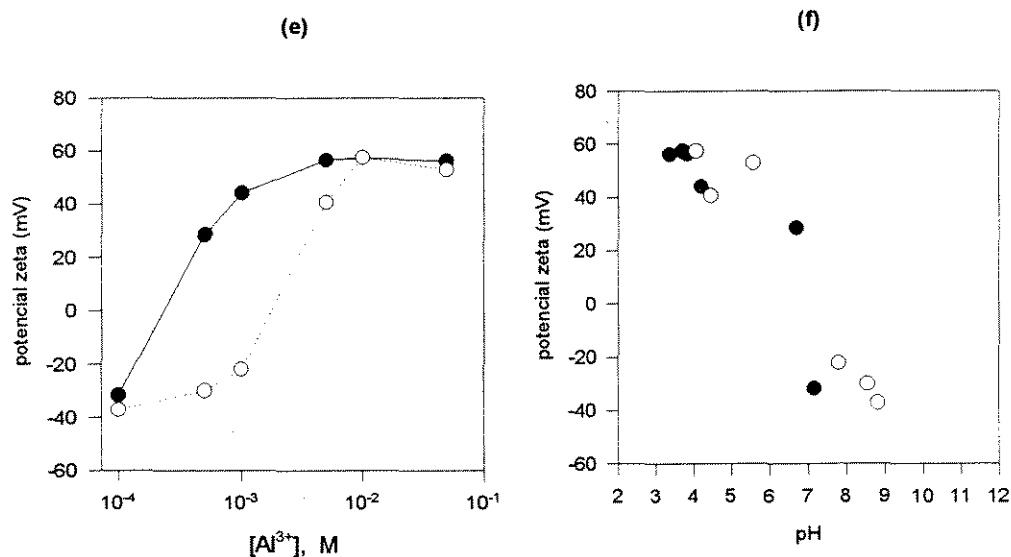


FIGURA 13 (continuação)

e) amostra 8; f) gráfico de potencial zeta versus pH correspondentes às medidas de (e);

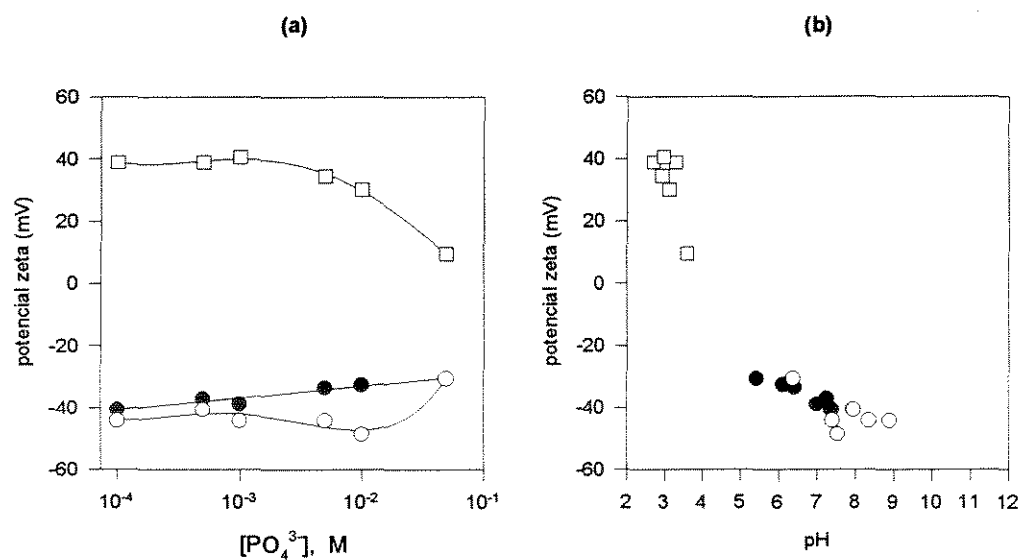


FIGURA 14- Medida de potencial zeta *versus* $[PO_4^{3-}]$

(Os pHs dos diferentes pontos podem ser lidos na figura 14b, 14.d e 14.f: ● adição de NaH_2PO_4 , somente; ○ adição de NaH_2PO_4 a pH mais básico (adição de NaOH); □ adição de NaH_2PO_4 a pH mais ácido (adição de HCl)), para:

a) amostra 3; b) gráfico de potencial zeta versus pH correspondentes às medidas de (a);

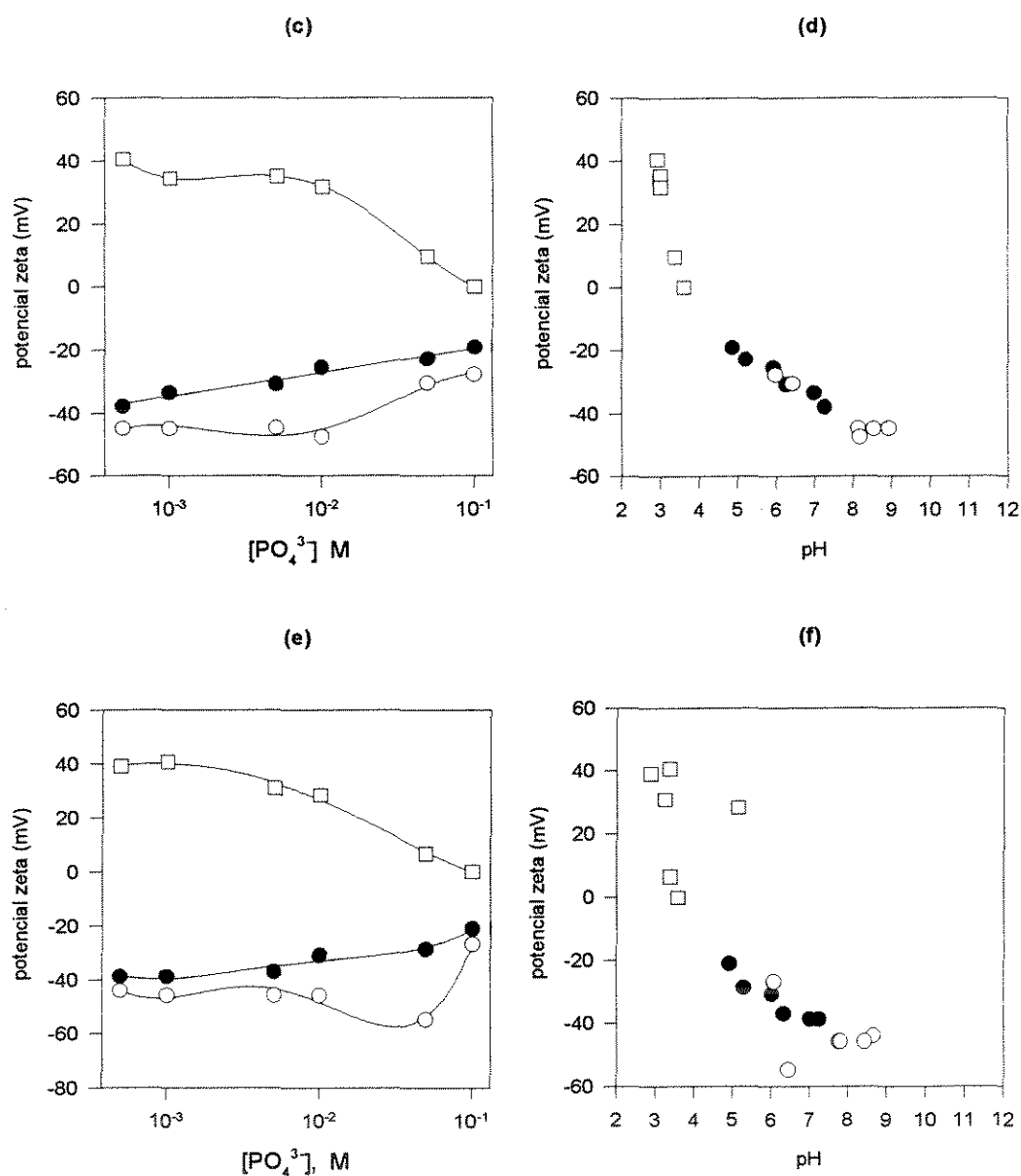


FIGURA 14- (continuação)

c) amostra 6; d) gráfico de potencial zeta versus pH correspondentes às medidas de (c);
e) amostra 8; f) gráfico de potencial zeta versus pH correspondentes às medidas de (e);

A figura 15 mostra o comportamento de aliquotas da amostra da figura 13-e, envelhecidas em solução, por dois dias. Nota-se que efeitos de envelhecimento não são observados nos casos em que o potencial zeta esteja muito distante de zero.

A amostra 3, por exemplo, foi floculada com a adição de nitrato de alumínio. Nesta condição, as partículas possuíam um potencial igual a zero. Após envelhecimento em solução por dois dias, a mesma amostra encontrava-se novamente redispersa e com o potencial final negativo:

Amostra 3 (em solução 0,005 M de Al^{+3}):

potencial zeta medido 30 min após adição: 0

potencial zeta medido dois dias após a adição: - 4

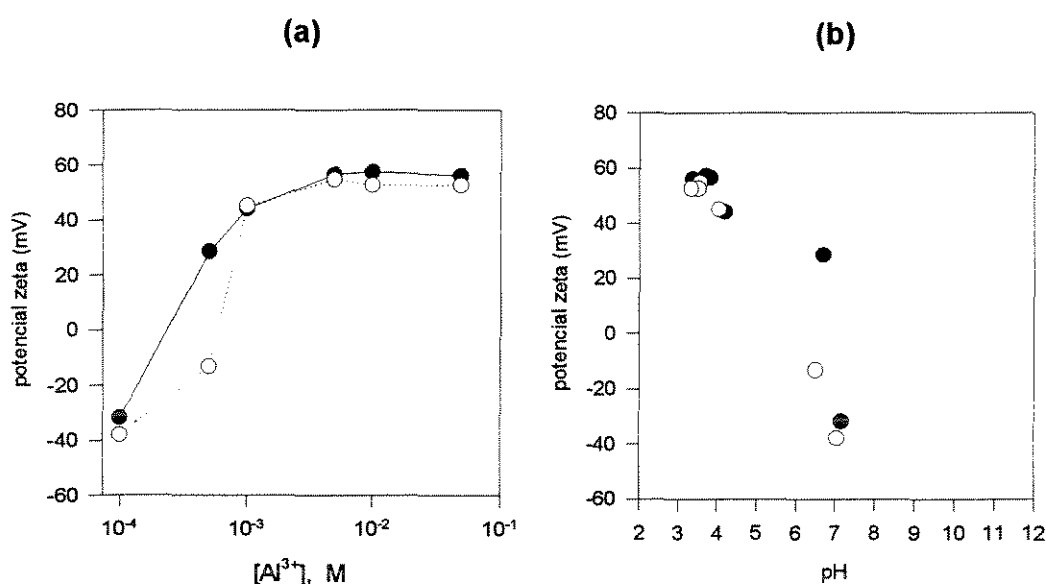


FIGURA 15- a) Medida de potencial zeta *versus* concentração de $[\text{Al}^{3+}]$ da amostra 8. (● adição de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; ○ envelhecida); b) Gráfico de potencial zeta *versus* pH correspondentes às medidas de (a).

Amostra 8 (em solução 0,005 M de Al^{+3}) (da figura 15.a):

potencial zeta medido 30 min após adição: 31

potencial zeta medido dois dias após a adição: -15

O pH da amostra 8 (figura 15) praticamente não se alterou durante os dois dias de envelhecimento.

As partículas amorfas de fosfato de alumínio apresentam, em suspensão aquosa, carga superficial preponderantemente negativa, que varia bastante com o pH. Numa faixa relativamente pequena de pH é possível manipular a carga das partículas, de acordo com as aplicações desejadas.

5.5 -Caracterização granulométrica

A figura 16, mostra a distribuição granulométrica das partículas de fosfato de alumínio segundo o Coulter Counter. Nota-se que há uma grande polidispersidade de tamanho do material, sendo que a forma da curva de distribuição deve variar de acordo com o tratamento de moagem sofrido pelo sólido ao final do processo de obtenção, segundo o fluxograma da figura 1.

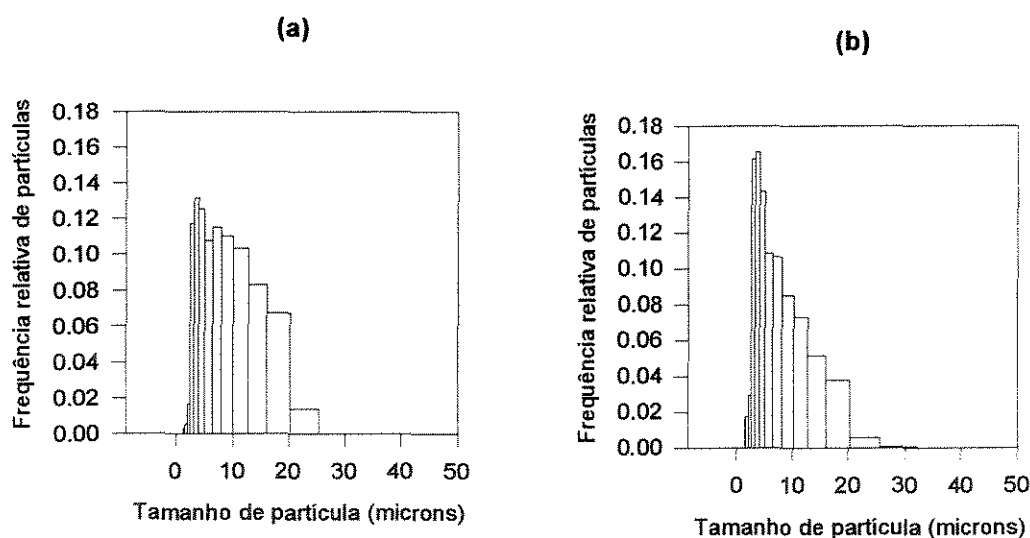


FIGURA 16- Distribuição granulométrica do fosfato de alumínio segundo o Coulter Counter. a) amostra 3; b) amostra 8.

Uma foto amostral da contagem por microscopia é mostrada na figura 17. A foto foi tirada com contraste de fases.

Os histogramas correspondentes às análises por microscopia são mostrados na figura 18.

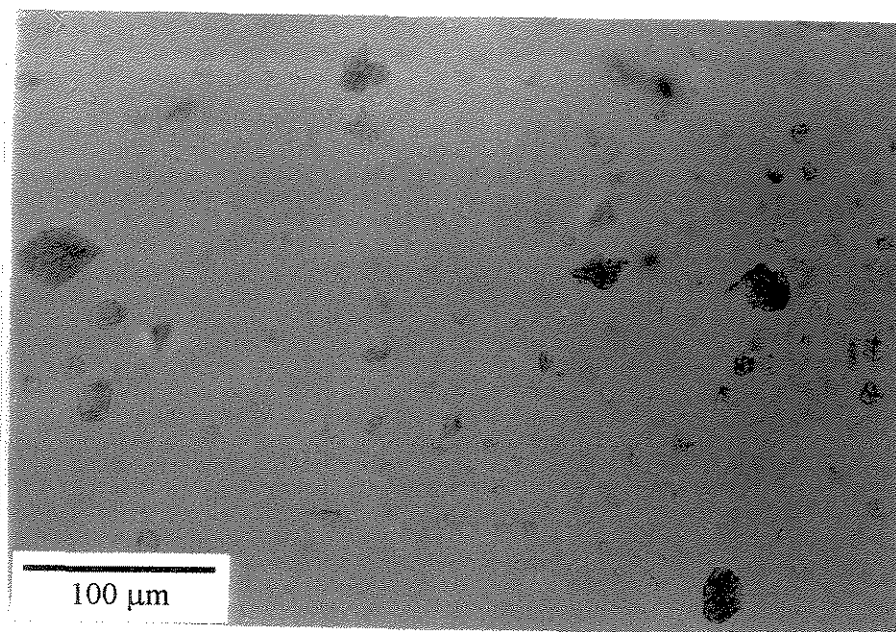


FIGURA 17- Micrografia ótica da amostra 3 dispersa em água.

Os resultados das duas análises não foram exatamente iguais: para a análise pelo Coulter Counter, praticamente não se encontra partículas de tamanhos menores que 25 μm , enquanto que para a análise por microscopia, ainda existe uma boa parte da população de partículas cujo tamanho varia de 20 a 50 μm . No entanto, ambas os métodos mostram uma grande polidispersidade (pode-se encontrar partículas desde unidades até algumas dezenas de microns) e mostram também que a maior densidade populacional concentra-se na região abaixo de 10 μm , o que indica que as partículas apresentam uma dimensão menor do que a abertura nominal (75 μm , padrão U.S.A., 53 μm nominal [norma ASTM E 11-70] [90]) da peneira utilizada (200 mesh).

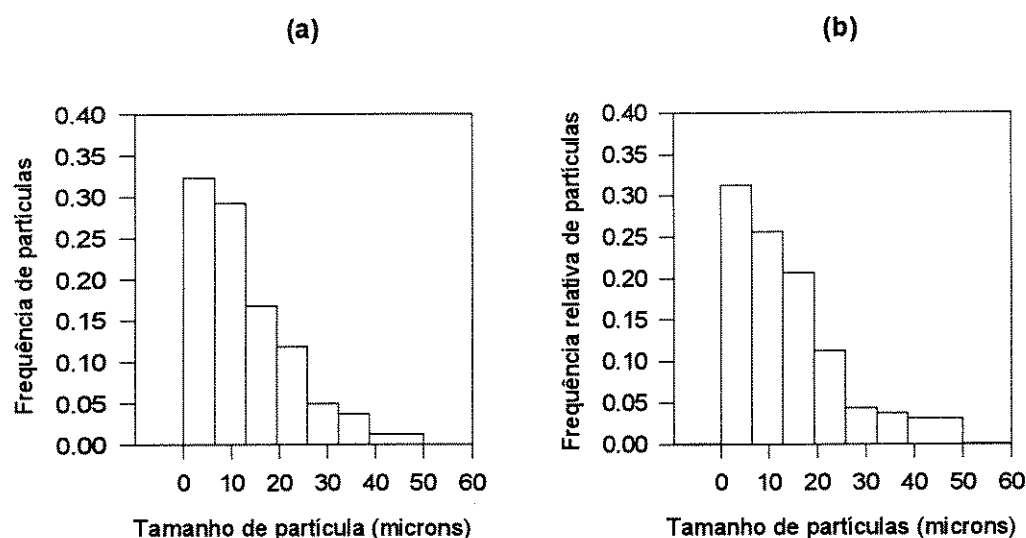


FIGURA 18- Distribuição granulométrica do fosfato de alumínio obtida por microscopia ótica. a) amostra 3; b) amostra 8.

Note que as partículas de fosfato de alumínio são grandes se comparadas com as partículas de pigmento convencionais como o rutilo [4,12]

5.6- Teste de absorção de óleo

A tabela 10 mostra os resultados dos ensaios de absorção de óleo. Nota-se que os valores obtidos com o fosfato de alumínio são muito maiores do que para o rutilo.

TABELA 10- Absorção de óleo para algumas amostras de fosfato de alumínio e rutilo.

Amostra de fosfato de alumínio - (P:Al)	absorção de óleo (ml óleo /100g pigmento)
3 - P:Al = 1,52	132,0 ± 2,0
6 - P:Al = 0,70	143,0 ± 2,5
8 - P:Al = 1,04	145,0 ± 0,6
rutilo	34,0 ± 0,5

Este resultado mostra que a fosfato de alumínio necessita de uma quantidade muito maior de óleo para que suas partículas sejam recobertas. Isto pode ser resultado de uma área superficial grande, ou de uma rugosidade de superfície muito grande.

O resultado concorda com o esperado medindo-se tamanho de partículas e área superficial, que previam uma grande absorção de óleo devido à elevada área superficial dos fosfatos de alumínio.

5.7- Massa específica dos pigmentos e resinas utilizados na preparação de filmes de resina pigmentada

As massas específicas dos fosfatos de alumínio em pó foram determinadas em um picnômetro de hélio (Micromeritics).

TABELA 11- Massa específica (g/cm³) do fosfato de alumínio, após aquecimento.

amostra	tempo de aquecimento		
	1 min	3 min	5 min
3 - 450°C	2,65	2,73	2,94
3 - 475°C	2,55	2,55	2,52
3 - 500°C	2,56	2,02	2,08
3 - original	2,83		
8 - 550°C	2,78	2,53	2,82
8 - 575°C	2,57	2,40	2,39
8 - 600°C	2,46	2,24	2,62
8 - original	2,51		

TABELA 12- Massa específica e teor de sólidos das resinas usadas.

látex	teor de sólidos (%)	massa específica da resina úmida (g/cm ³)
PVAC	51	1,18
acrílico	47	1,03

5.8- Preparação de filmes pigmentados e determinação de propriedades óticas dos filmes

A aplicação de fosfato de alumínio como pigmento foi examinada, preparando-se filmes de látex pigmentados, determinando-se o espectro de refletância e calculando o parâmetro K/S, índice de brancura e índice de opacidade. Esses filmes de látex tinham um PVC (Pigment Volume Concentration) de 20%. Dentro dos 20% de volume de pigmento, variamos a proporção rutilo:fosfato de alumínio, para compararmos o desempenho ótico desses pigmentos.

5.8.1- Filmes contendo fosfato de alumínio opacificado a alta temperatura

Preparamos filmes de látex PVAC contendo amostras 3 e 8 aquecidas em várias condições (temperaturas e tempos), para comparação do desempenho ótico. Todos esses filmes (com PVC de 20%) continham proporção de fosfato de alumínio:rutilo igual a 6:4 (60% de substituição do rutilo ($\rho = 4,14 \text{ g/cm}^3$) por fosfato de alumínio, em volume). As amostras de fosfato de alumínio usadas nas formulações foram previamente peneiradas a 200 mesh.

Alguns resultados são mostrados na tabela 13. Um filme em que o pigmento era rutilo (100%) foi utilizado como padrão para comparação das medidas óticas.

TABELA 13- Propriedades óticas dos filmes de PVAC pigmentados com mistura de rutilo e fosfato de alumínio (4:6 em volume). (PVC, pigment volume concentration = 20 %)

fosfato de alumínio	condições de tratamento do fosfato de alumínio	K/S	índice de brancura (CIE)	índice de opacidade
controle (rutilo 100%)	-	0,0964	83,93	99,63
3	original	0,3568	80,57	97,51
3	500°C-5 min	0,2952	77,53	99,16
3	500°C-3 min	0,4062	76,91	99,43
3	500°C-1 min	0,2426	78,40	99,43
3	475°C-5 min	0,4332	76,44	96,73
3	475°C-3 min	0,3983	77,99	97,01
3	475°C-1 min	0,2989	79,50	98,18
3	450°C-5 min	0,2778	78,85	98,67
3	450°C-3 min	0,4000	79,44	97,34
3	450°C-1 min	0,3709	80,09	96,58
8	original	0,3798	80,51	96,99
8	600°C-5 min	0,3611	79,37	97,66
8	600°C-3 min	0,3271	80,08	98,09
8	600°C-1 min	0,3742	79,06	97,44
8	575°C-5 min	0,3248	80,05	97,89
8	575°C-3 min	0,3149	79,83	97,79
8	575°C-1 min	0,3000	79,95	98,51
8	550°C-5 min	0,4123	79,01	97,81
8	550°C-3 min	0,3611	79,96	97,64
8	550°C-1 min	0,4309	78,00	97,13

Pode-se observar que o parâmetro K/S do rutilo é menor do que o de filmes mistos. Por outro lado, os índices de brancura e de opacidade são razoavelmente próximos. O filme preparado com a amostra 3 (aquecida a 500°C por 1 min) tem

aproximadamente o mesmo índice de opacidade do filme pigmentado exclusivamente com TiO_2 (controle), e ambos possuem aproximadamente a mesma espessura.

As refletâncias dos filmes contendo fosfato de alumínio não-tratado termicamente se mostraram muito elevadas, comparáveis às refletâncias dos filmes contendo fosfato de alumínio tratado termicamente. Ou seja, segundo a tabela 13, do ponto de vista de características óticas, não há preferência pelo uso do material tratado termicamente ou do original.

Este fato foi entendido analisando-se filmes de látex PVAC pigmentados com 100% de fosfato de alumínio (sem mistura com rutilo) aquecido e não-aquecido. Apesar da refletância dos filmes ser menor que a dos filmes contendo rutilo (o que já era esperado devido à existência de muitos "vazios" no filme devido à granulometria do material), os resultados se mostraram surpreendentes: os dois filmes, após a secagem, têm o mesmo aspecto, embora fossem esperados comportamentos diferentes. Nota-se muito bem a presença de partículas bem opacas e brancas também no filme contendo pó original.

Isto indica a ocorrência de opacificação das partículas originais (sem aquecimento) no filme.

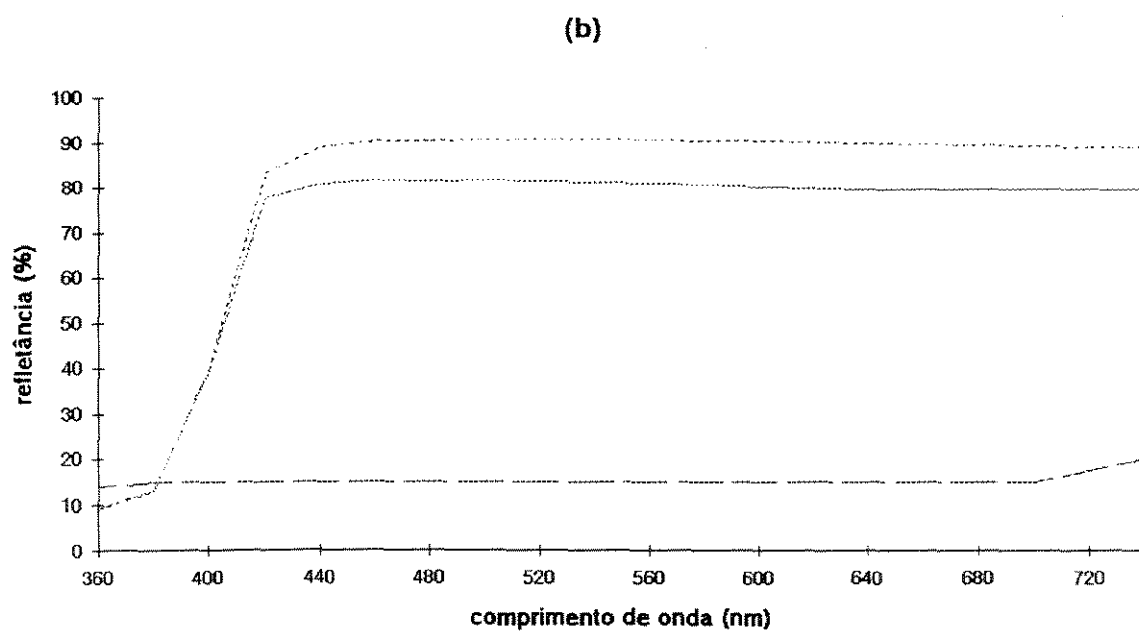
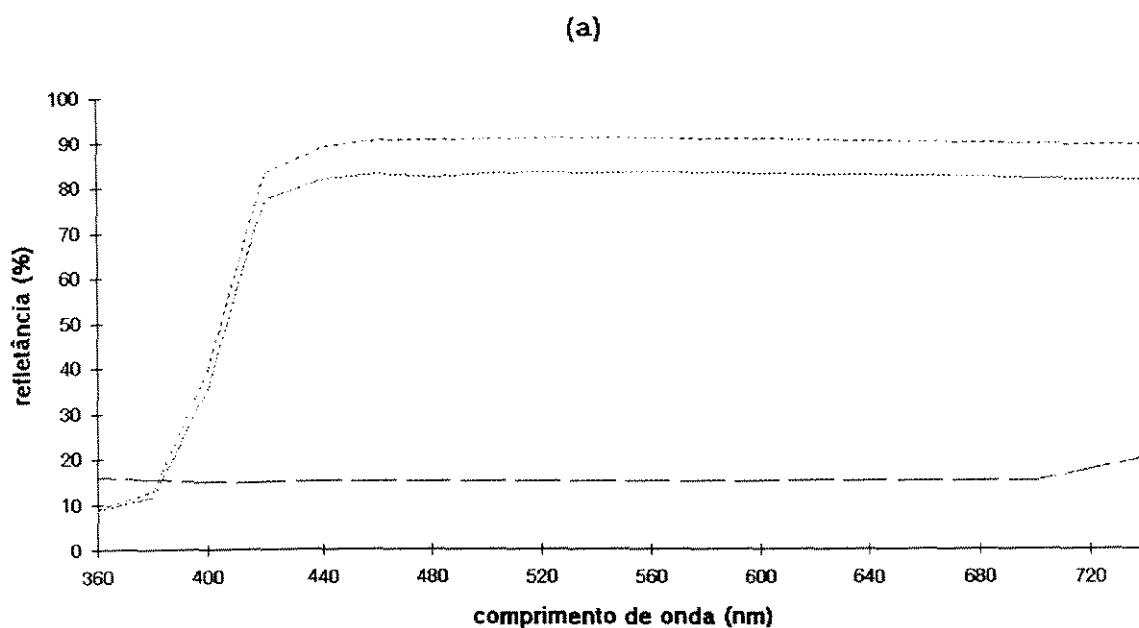


FIGURA 19- Espectro de refletância de filmes de PVAC pigmentados (PVC, pigment volume concentration = 20%) (a) amostra 3; (b) amostra 8. (..... rutilo 100%; ____ rutilo 40%, AlPO_4 60%; -- AlPO_4 100%).

O fenômeno de auto-opacificação ou de opacificação *in-situ* das partículas foi comprovado pela observação de filmes durante a secagem, no microscópio ótico (figuras 20.a e 20.b).

Durante a secagem do filme as partículas originais se opacificam, formando vazios internos. Portanto podemos formar partículas com poros fechados à temperatura ambiente, sem necessidade de usarmos tratamento térmico. (Veja a figura 15).

É possível verificar no microscópio, em tempo real, a crescente opacificação das partículas, atribuída à formação de vazios internos. Em um aumento maior, é possível a observação detalhada da formação desses vazios, e da sua propagação (figura 20.b).

5.8.2- Filmes de fosfato de alumínio sem tratamento a alta temperatura

Preparamos filmes de látex PVAC e acrílico, contendo fosfato não-aquecido (amostra 8), substituindo o rutilo em diversas proporções.

Nesse estágio, não trabalhamos mais com os pigmentos aquecidos, pois se os fosfatos de alumínio originais alcançam o mesmo resultado ótico com menos etapas de preparação, estes últimos devem ser preferidos.

Na figura 21 podemos ver os espectros de refletância resultantes desses filmes.

Através dos espectros de refletância da figura 21, pode-se observar que o fosfato de alumínio, mesmo não tratado termicamente, pode substituir o rutilo, em até 80%, em volume.

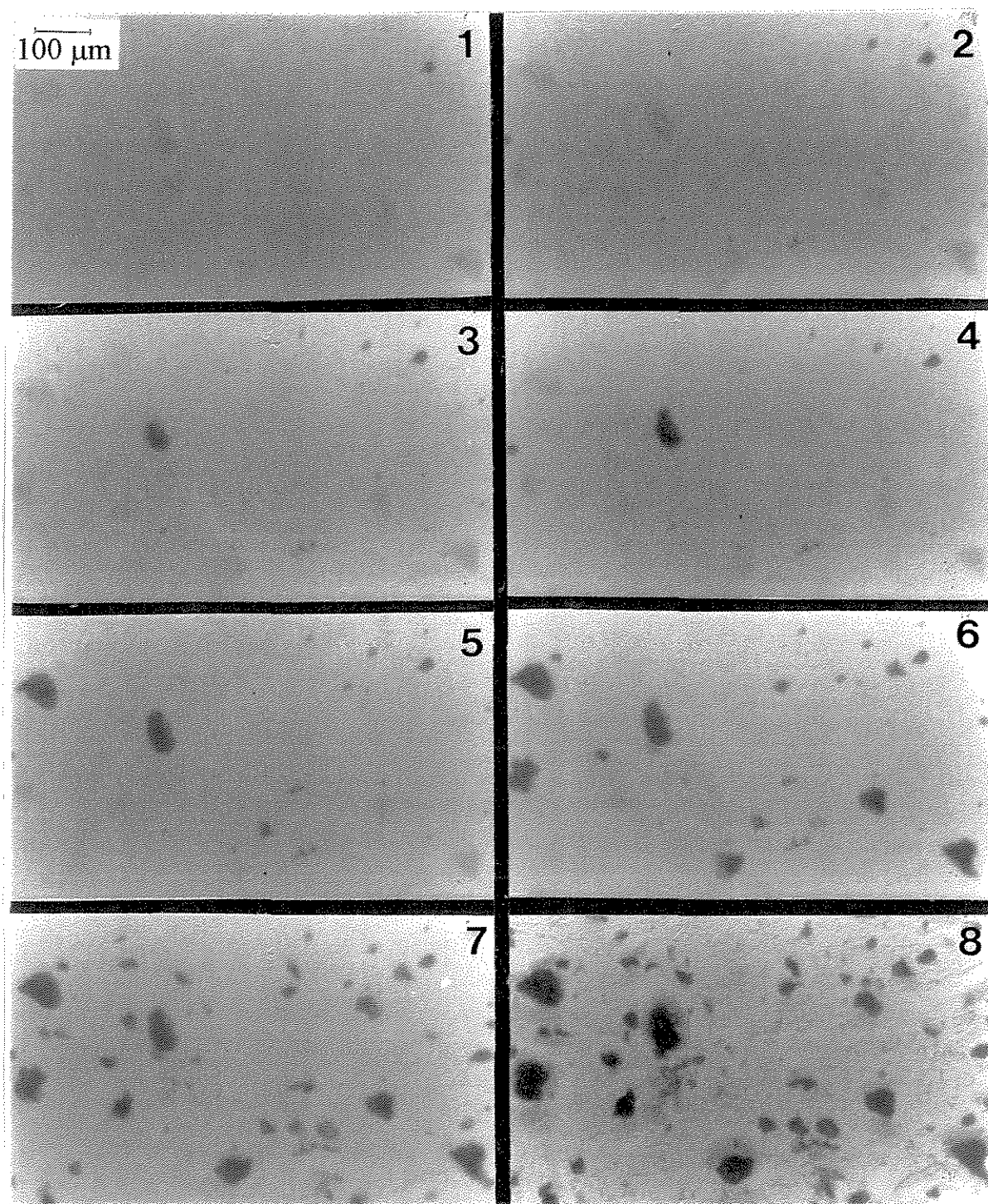


FIGURA 20.a- Micrografias mostrando a auto-opacificação das partículas de fosfato de alumínio (amostra 8) durante a secagem do filme de látex de PVAC (seqüência no tempo, tempo total: 5 min). (1) $t = 0$ s, (2) $t = 1$ m 20s, (3) $t = 1$ m 31s, (4) $t = 1$ m 33s; (5) $t = 1$ m 36s, (6) $t = 2$ m 16s, (7) $t = 4$ m 00s, (8) $t = 4$ m 05s - imagem de contraste de fase.

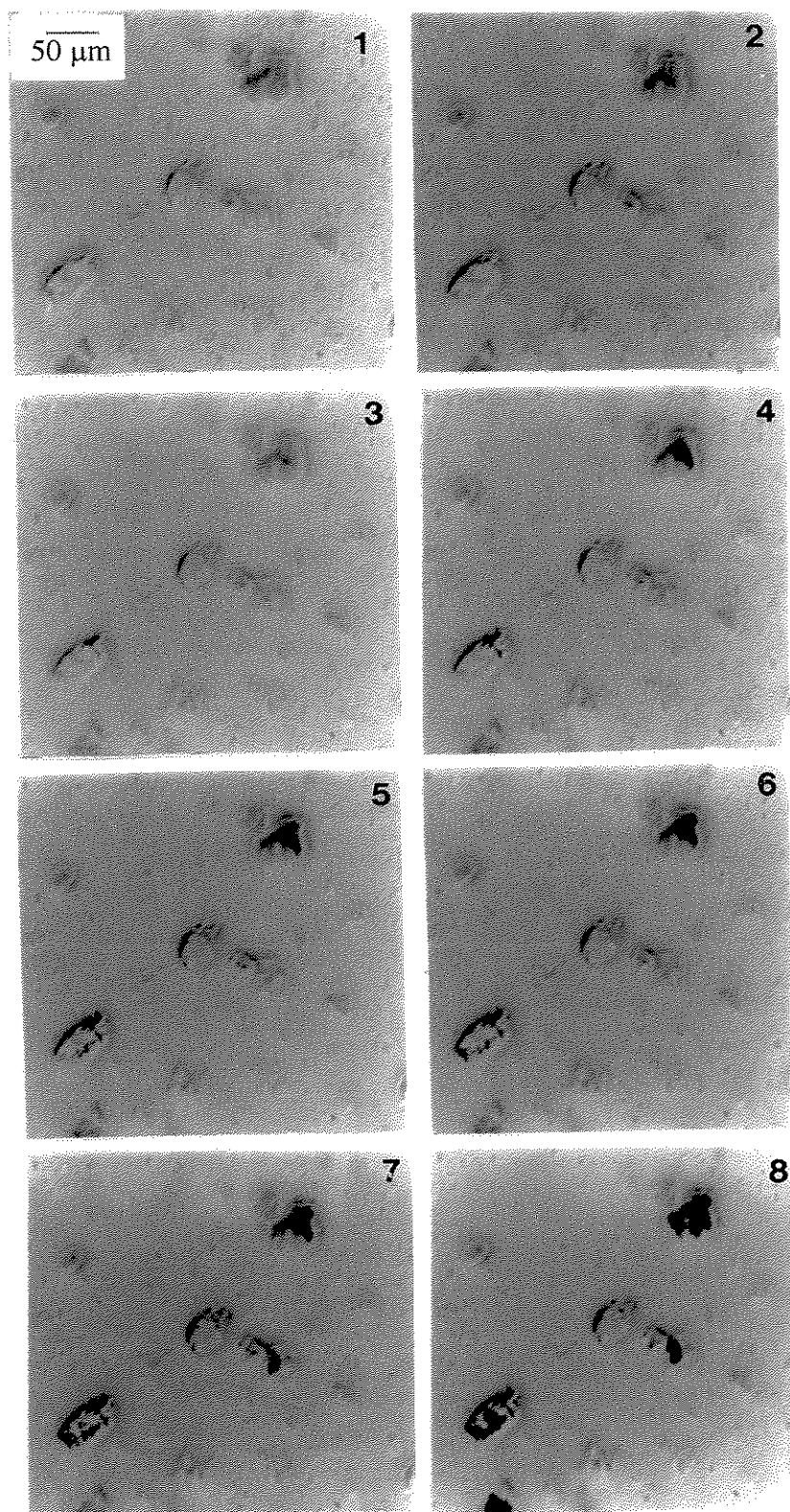


FIGURA 20.b- Imagens de vídeo mostrando detalhes das fraturas dentro das partículas de fosfato de alumínio (amostra 8) durante a secagem no filme de látex PVAC (seqüência no tempo, tempo total: 2 min). (1) $t = 1\text{m}$; (2) $t = 1\text{m } 15\text{s}$; (3) $t = 1\text{m } 21\text{s}$; (4) $t = 1\text{m } 22\text{s}$; (5) $t = 1\text{m } 23\text{s}$; (6) $t = 1\text{m } 26\text{s}$; (7) $t = 1\text{m } 41\text{s}$; (8) $t = 2\text{m } 15\text{s}$.

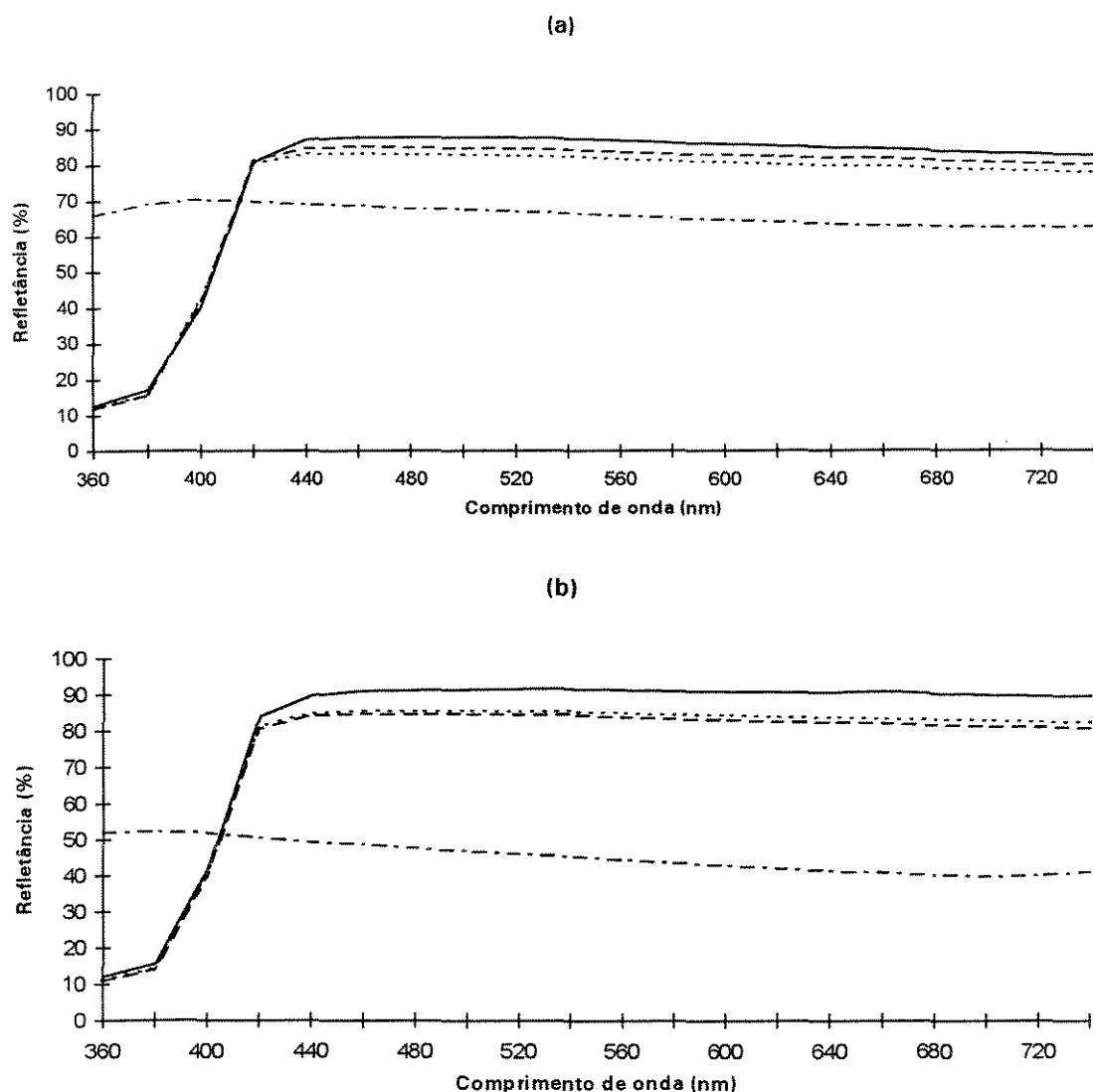


FIGURA 21- Espectro de refletância de filmes de látex pigmentado com mistura de fosfato de alumínio não aquecido (amostra 8) e rutilo (PVC total = 20%). (a) látex acrílico; (b) látex PVAC. Composição do pigmento:
 (_____ 100% rutilo; ____ _ 40% rutilo e 60% fosfato de alumínio; ——— 20% rutilo e 80% fosfato de alumínio; ____ _ 100% fosfato de alumínio)

A tabela 14 mostra as propriedades óticas dos filmes de látex com várias frações volume de fosfato de alumínio não aquecido (amostra 8) e rutilo como pigmento (PVC total = 20%).

TABELA 14- Propriedades óticas dos filmes de látex pigmentados com mistura de fosfato de alumínio não-aquecido e rutilo (PVC=20%).

Látex	composição do pigmento (em volume)	K/S	índice de brancura	índice de opacidade	poder de tingimento	espessura do filme (μm)
acrílico	100% rutilo	0,0777	80,62	99,60	80,62	90,7
	40% rutilo, 60% fosfato de alumínio	0,1004	85,00	99,63	104,2	88,9
	20% rutilo, 80% fosfato de alumínio	0,2442	86,00	98,29	253,4	91,7
	100% fosfato de alumínio	3,1647	71,84	78,21	3284	98,7
PVAC	100% rutilo	0,0841	86,38	99,60	87,24	85,6
	40% rutilo, 60% fosfato de alumínio	0,1987	83,88	78,37	206,2	91,4
	20% rutilo, 80% fosfato de alumínio	0,2618	82,37	97,66	271,7	88,4
	100% fosfato de alumínio	3,9282	76,13	74,24	4076	94,9

Através das medidas de refletância, confirmamos que é possível a substituição de grande parte do TiO_2 em volume sem perder as características favoráveis de espalhamento de luz. Dependendo do grau de opacidade exigido dos filmes, pode-se admitir a substituição de até 80% do rutilo por fosfato de alumínio, em volume (vide espectros da figura 21).

A refletância dos filmes de PVAC com TiO_2 e fosfato de alumínio mantém-se praticamente inalterada, até atingir uma relação fosfato: TiO_2 igual a 4:1 (em volume). Usando-se só fosfato de alumínio, há um aumento da transparência do filme, atribuído ao mau empacotamento de partículas grandes, que deixa muitas regiões de filme desprovidas de partículas, portanto, translúcidas.

Observa-se que a refletância de filmes de PVAC é menor que a de filmes de acrílico. Esta diferença é bem perceptível quando utilizamos somente o fosfato de alumínio (sem TiO_2). (Vide figura 21).

Isto nos indica que o processo de opacificação que ocorre nas partículas originais (sem tratamento térmico prévio), durante a secagem do filme, é influenciado pelo tipo de látex que é utilizado.

Uma diferença existente entre o látex de PVAC e o látex de acrílico é a plasticidade final dos filmes usados nesse trabalho: o PVAC mantém-se bem mais plástico mesmo depois de vários meses de secagem, se comparado com o látex acrílico.

Para verificarmos a diferença de opacificação que ocorre no fosfato de alumínio no látex de PVAC e no látex acrílico, observamos os filmes contendo 100% de fosfato de alumínio (PVC = 20%) no microscópio ótico de luz transmitida. A figura 22 apresenta micrografias desses filmes.

Pode-se notar pelas micrografias, que a opacificação no filme de PVAC é realmente diferente daquela no filme acrílico. No primeiro, nem todas as partículas se opacificam, formando uma cobertura mais heterogênea; no segundo, todas as partículas se opacificam, formando uma boa cobertura homogênea. Isto justifica a diferença observada nos espectros de refletância na figura 21.

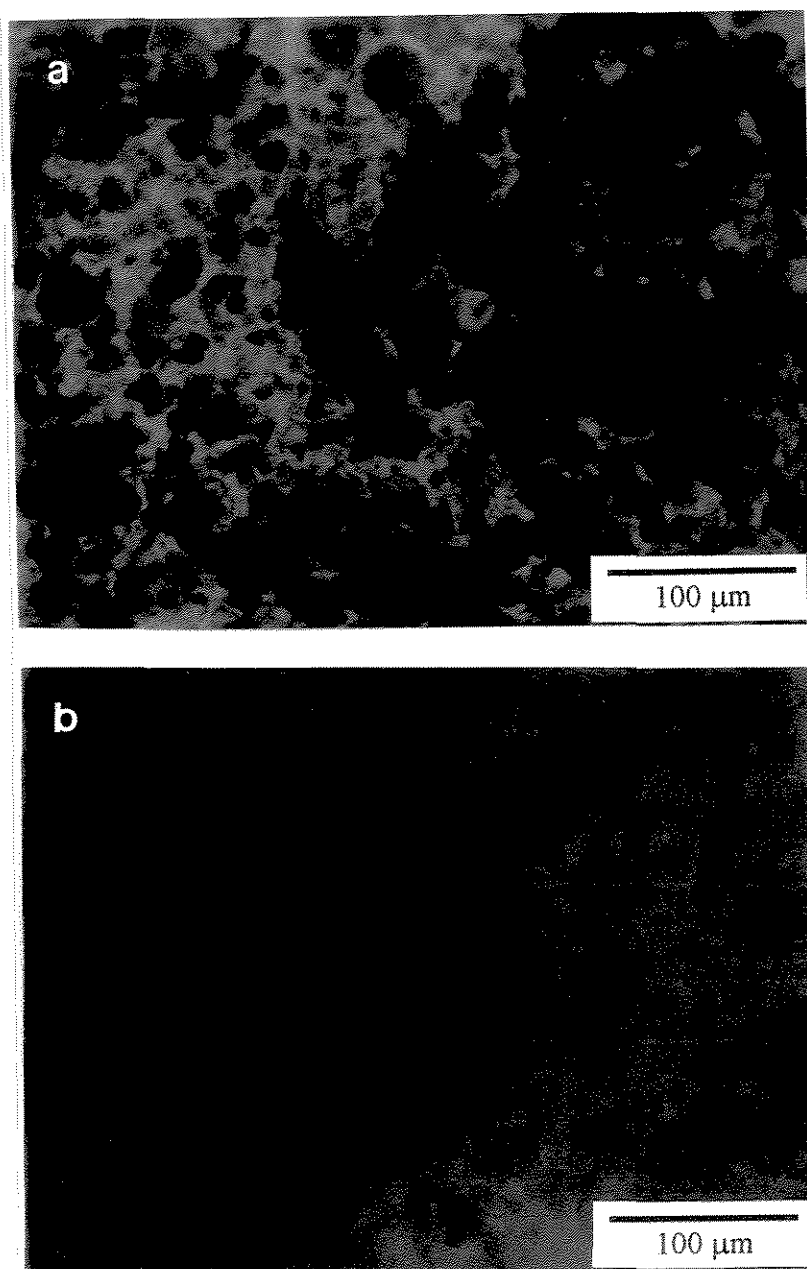


FIGURA 22- Micrografias óticas do filme de látex contendo 100% fosfato de alumínio (PVC=20%):
(a) PVAC; (b) acrílico.

5.8.3- Testes para a proposição de modelo morfogenético para a formação de vazios em filmes

Várias experiências foram realizadas objetivando-se a coleta de evidências para a proposição de um modelo para o processo de opacificação das partículas *in-situ*.

5.8.3.1- Imersão do pó em outros sistemas poliméricos

Procuramos investigar os fatores que influenciam a opacificação das partículas originais na secagem dos filmes, utilizando outros sistemas poliméricos.

Fizemos a imersão do pó de fosfato de alumínio em resina epoxi especial para encapsulamento de amostras para microscopia (Medcast Quik-mix Epoxi Embedding Resin, da Pelco), para verificar a ocorrência ou não de opacificação. O pó foi disperso na resina antes desta ser levada à polimerização a 60°C durante 8 horas, ao fim do que resulta um filme muito mais rígido que os filmes de PVAC e de acrílico. Uma diferença entre a resina epoxi e os látexes, é que estes últimos são de base aquosa.

Observamos que o fosfato de alumínio não sofre opacificação neste sistema. Isto indica que a opacificação das partículas em filme depende da presença de água.

5.8.3.2- Testes de opacificação fora de filmes, sem aquecimento

Verificamos a possibilidade de promovermos a auto-opacificação das partículas em um ciclo de umedecimento e secagem.

Os resultados constam da tabela 15.

TABELA 15- Resultados dos diversos ensaios de umedecimento e secagem das partículas de fosfato de alumínio. As partículas foram umedecidas em água, em solução 1% de cloreto de cetilpiridínio (1%) e em etanol.

Condições de secagem das partículas	Observações
sob vácuo	não houve opacificação ¹
em estufa a 120°C	não houve opacificação
a temperatura ambiente (15 min)	as partículas imersas em solução de tensoativo (cloreto de cetilpiridínio) se apresentaram mais opacas que aqueles imersos somente em água destilada.

¹ As observações foram feitas em microscópio ótico, com as partículas imersas em Nujol.

Esta tabela mostra que a secagem rápida (por vácuo ou estufa), não facilita a ocorrência de auto-opacificação. No entanto, a última observação indica que o grau de umedecimento das partículas estaria causando uma diferença de opacidade nas partículas.

As partículas umedecidas em solução de tensoativo e em água pura, foram observadas no microscópio ótico, imersas em Nujol. As partículas úmidas eram bastante escuras, mas após um certo tempo, esta opacidade desaparecia. Isto indica que, oferecendo-se apenas condições de umedecimento por solvente e secagem ao ar, não é possível simular a opacificação que ocorre dentro dos filmes durante a secagem.

A opacidade inicial das partículas úmidas persistia mais nas amostras umedecidas em solução de tensoativo (3h, contra os 10 min para as amostras umedecidas em água). Portanto, a solução de tensoativo tem um significativo efeito de auto-opacificação das partículas, que deve estar associado ao maior grau de intumescimento das partículas, já que o tensoativo aumenta a molhabilidade das mesmas [91].

Para verificar qual seria a diferença entre as partículas intumescidas em água, e partículas intumescidas em água com tensoativo, verificamos ambos os tipos após a secagem, no microscópio eletrônico de transmissão.

O que se observou está representado pelas imagens mostradas na figura 23. As partículas molhadas com solução de tensoativo (como a mostrada na fig.23.b), mostram-se mais fragmentadas, não só nas bordas, como também ocorre com as partículas molhadas em água (fig.23.a), mas também internamente (veja a figura 23.c).

Uma fragmentação semelhante à observada oticamente na parte escura da partícula na figura 20 torna-se perceptível, na observação da partícula sob um feixe de elétrons monocromáticos, que possibilitam um contraste maior em regiões espessas (fig. 23.c)

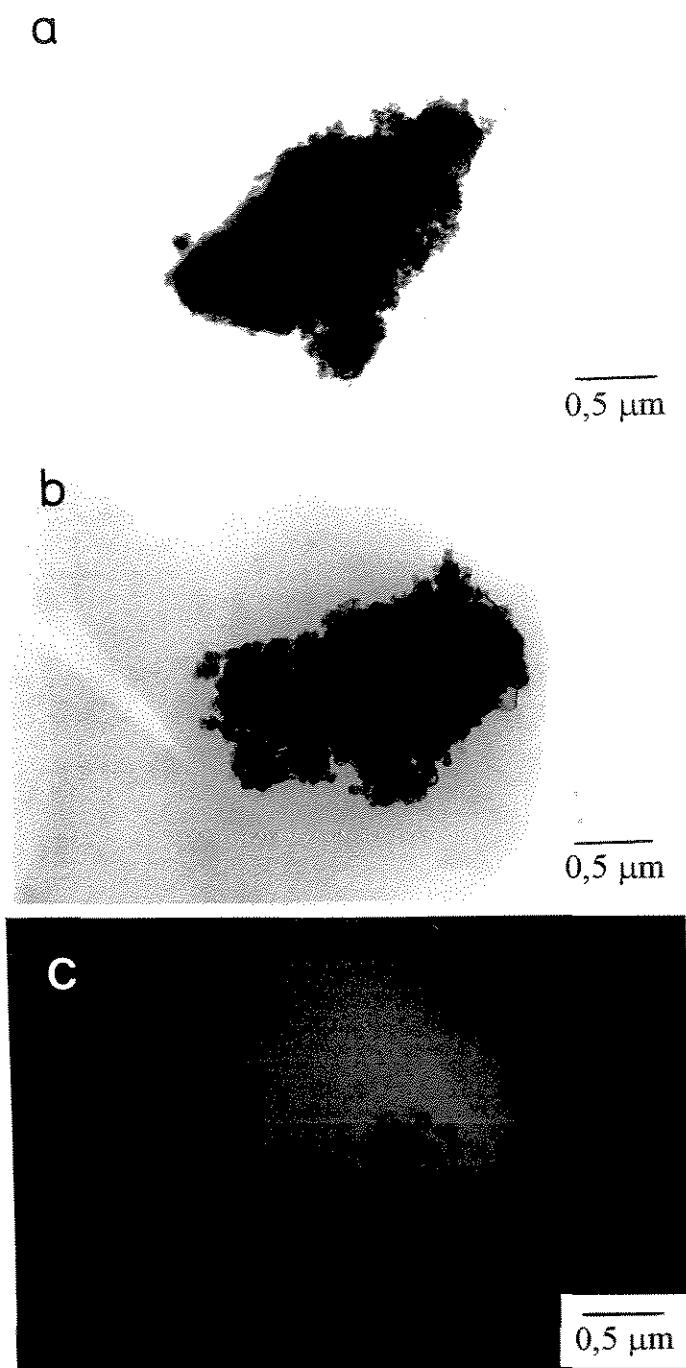


FIGURA 23- a) Micrografia de transmissão eletrônica de amostra umedecida em água e seca à temperatura ambiente.

b) Micrografia de transmissão eletrônica da amostra umedecida em solução de cloreto de cetilpiridínio (1%) e seca à temperatura ambiente.

c) Imagem de elétrons monocromáticos ($\Delta E = 89\text{eV}$) do mesmo campo de (b).

O resultado indica que o meio e o grau de intumescimento das partículas influem na fragmentação das partículas de fosfato de alumínio.

Estes resultados foram utilizados na proposição de um modelo morfogenético para a auto-opacificação das partículas de fosfato de alumínio que é discutido no item 6.4 (Discussão).

5.9 -Microscopia de varredura das amostras

Observamos a estrutura interna das partículas de fosfato de alumínio opacificadas por tratamento térmico e em filmes, por auto-opacificação.

Para tanto, observamos a superfície de fratura de partículas encapsuladas no microscópio eletrônico de varredura.

As figuras 24.a e 24.b mostram poros com aspecto arredondado no interior das partículas tratadas termicamente. Já as figuras 24.c e 24.d, mostram partículas opacificadas em filmes poliméricos, cujos vazios internos têm forma irregular (figuras 24.c e 24.e).

As figuras 24.a e 24.b mostram, devido à forma esférica dos vazios, que houve amolecimento da matriz sólida interna, aumentando-se a fluidez de modo que a tensão na interface gás (vapores liberados no aquecimento) - matriz fluida pudesse agir formando bolhas. No entanto, apesar da matriz ter amolecido, a irregularidade da superfície externa da partícula parece mostrar que a mesma possui uma grande viscosidade não deixando que as bolhas colapsem facilmente na superfície.

A figura 24-b mostra bolhas internas grandes, provavelmente formadas por coalescência de outras menores.

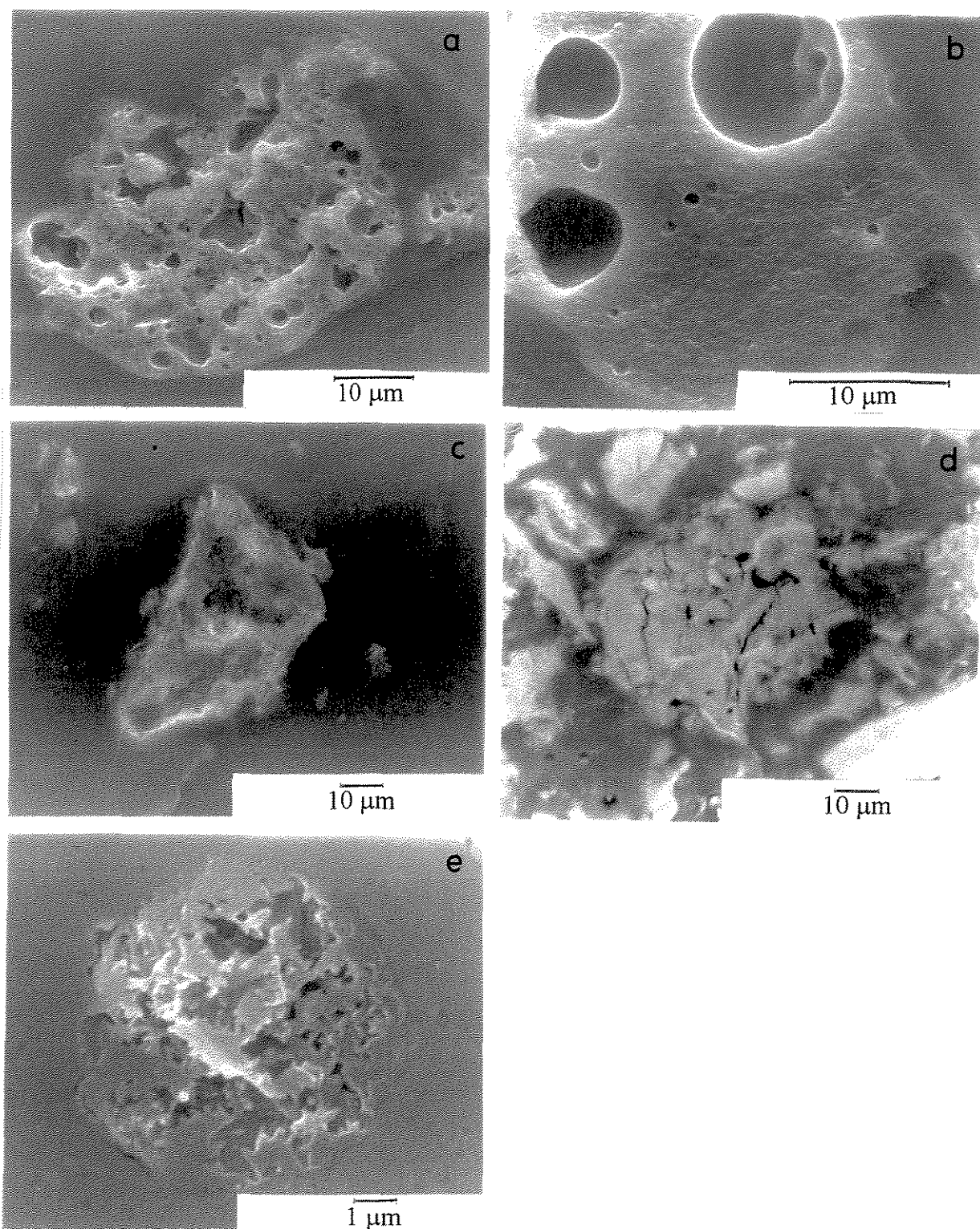


Figura 24- Micrografias eletrônicas de varredura de superfícies de fraturas de partícula de fosfato e polifosfato de alumínio:

a e b) amostra de fosfato de alumínio ($P:Al = 1,52$ - molar) aquecida a $500^{\circ}C$ por 5 min; (partículas encapsuladas em epoxi fraturado por impacto);

c) amostra de fosfato de alumínio ($P:Al = 1,04$ molar, não aquecida) em filme de PVAC, fraturado por flexão após resfriamento em N_2 líquido (imagem de elétrons secundários);

d) amostra de fosfato de alumínio ($P:Al = 1,04$ molar, não-aquecida) em filme acrílico, fraturado por flexão após resfriamento em N_2 líquido (imagem de elétrons retroespalhados, back scattered electron image - BEI);

e) amostra de polifosfato de alumínio ($P:Al = 1,50$ molar, não aquecida) em filme de PVAC, fraturado por flexão após resfriamento em N_2 líquido (imagem de elétrons secundários);

As partículas opacificadas em filmes poliméricos (figuras 24.c e 24.d), mostram estruturas internas muito diferentes de bolhas. Uma estrutura do tipo da figura 24.c provavelmente não seria obtida por simples aquecimento a temperatura alta, pois devido ao seu tamanho e à sua forma, colapsaria, a menos que a superfície externa da partícula fosse extremamente rígida.

A figura 24.e mostra uma estrutura de vazios de formas muito irregulares.

Estas estruturas internas respondem pela opacificação das partículas no interior dos filmes, da mesma forma que as bolhas respondem pela opacificação das partículas aquecidas.

5.10- Influência da intempérie sobre os filmes

A figura 25 mostra filmes mistos de fosfato de alumínio e rutilo em látex PVAC e acrílico, antes e depois de ensaios sob intempérie.

Observa-se que os filmes que contêm apenas rutilo mostraram-se mais sujos que os filmes mistos.

O defeito mecânico observada nos filmes de acrílico expostos (figura 25.b), não é um problema do pigmento, mas sim, da pequena aderência do filme de acrílico com o substrato de vidro.

Os filmes que continham fosfato de alumínio mantiveram-se mais brancos, com aspecto mais limpo.

A figura 26 mostra o espectro de refletância dos filmes mostrados na figura 25, após a exposição à intempérie.

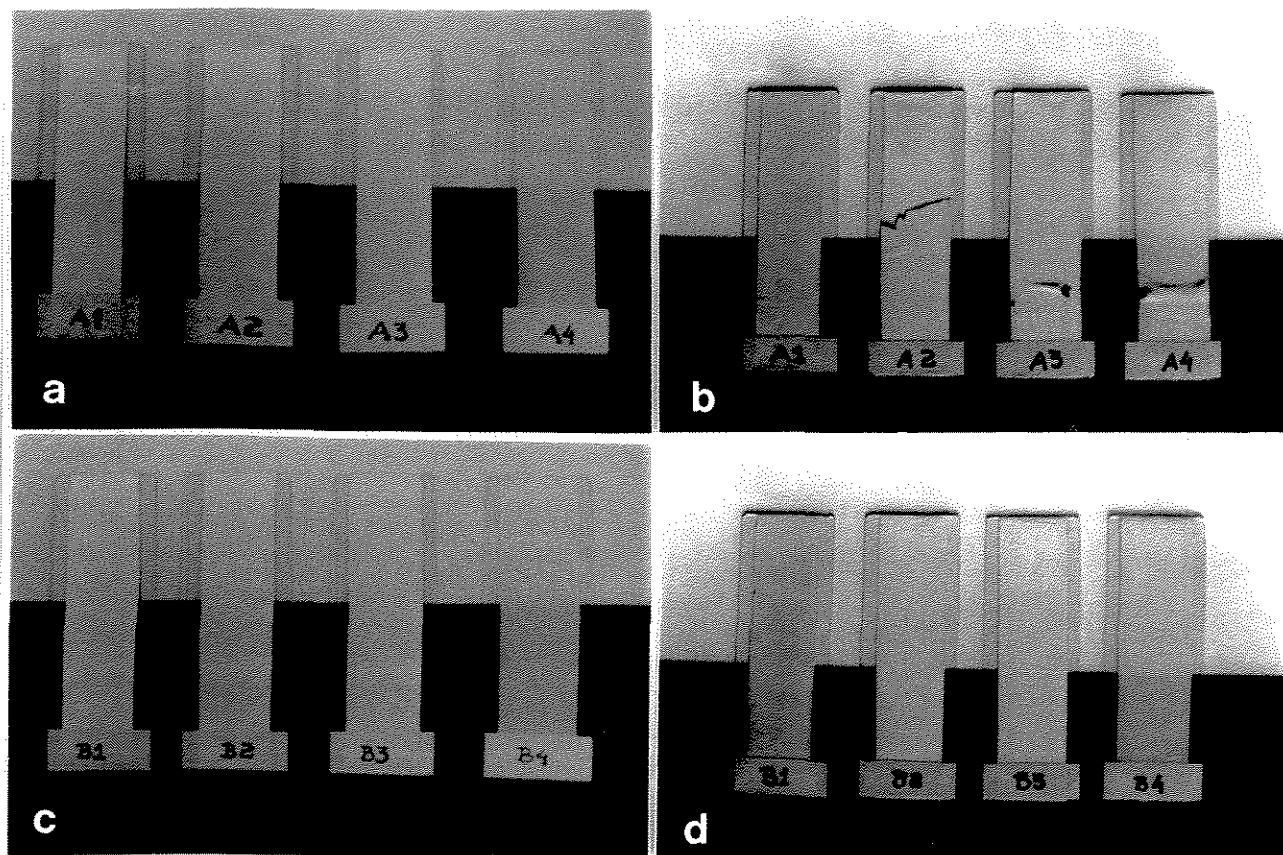


FIGURA 25- a) Filmes de acrílico recém preparados. (PVC = 20%)

b) Filmes de acrílico após exposição à intempérie. Os filmes são os mesmos da figura (a) (PVC = 20 %)

c) Filmes de látex PVAC recém preparados. (PVC = 20%)

d) Filmes de látex PVAC após exposição à intempérie. Os filmes são os mesmos da figura (c). (PVC = 20%)

A: filmes de látex acrílico; B: filmes de látex PVAC; 1: filmes com pigmento 100% rutilo; 2: filmes com pigmento 40% rutilo, 60% fosfato de alumínio; 3: filmes com pigmento 20% rutilo, 80% fosfato de alumínio; 4: filmes com pigmento 100% fosfato de alumínio

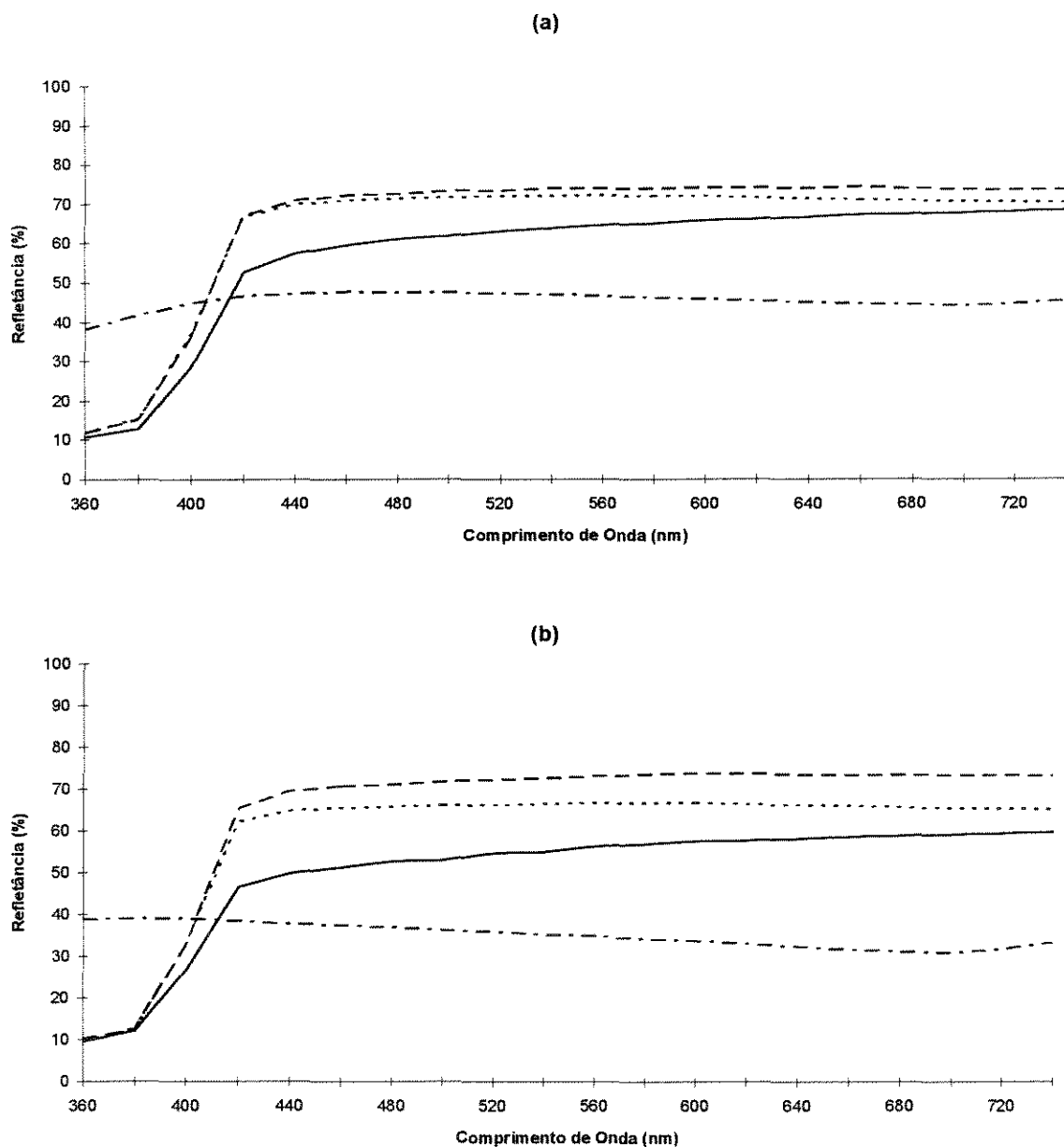


FIGURA 26- Espectro de refletância de filmes de látex após exposição à intempérie, por dois meses, contendo várias proporções em volume de fosfato de alumínio (não-aquecido) e rutilo como pigmento (PVC total = 20%). (a) látex acrílico; (b) látex PVAC. Composição do pigmento: (_____ 100% rutilo; ____ 40% rutilo e 60% fosfato de alumínio; ----- 20% rutilo e 80% fosfato de alumínio; 100% fosfato de alumínio)

Os espectros da figura 26 mostram que a refletância de todos os filmes decaiu (compare com a figura 21). No entanto, os filmes mistos, que contêm fosfato de alumínio

e rutilo, continuaram mantendo níveis mais altos de refletância. Os filmes que continham apenas o rutilo como pigmento, proporcionalmente, foram os que mais perderam refletância, devido ao sujamento.

O rutilo absorve na região do UV aumentando a possibilidade de degradação do filme polimérico.

Nestes ensaios, utilizamos rutilo com tratamento de superfície, o que minimiza o efeito de degradação da resina devido a absorção dos raios ultravioleta que ocorre quando se usa o TiO_2 [92]; mesmo comparando-se com o rutilo tratado, o fosfato mostrou um bom desempenho.

Num outro ensaio similar feito no laboratório, comparando-se filmes com rutilo sem tratamento de superfície e filmes com polifosfato de alumínio tratado termicamente, verificou-se que só os primeiros sofriam "chalking" (a superfície soltava pigmento) [57].

A tabela 16 mostra a variação das espessuras e massas dos filmes durante o ensaio sob intempérie.

TABELA 16- Espessuras e massas dos filmes medidas durante o ensaio sob intempérie.

Amostra (identificação conforme a figura 25)	E ₀ (μm)	E (1 mês) (μm)	E (2 meses) (μm)	M ₀ (g)	M (1 mês) (g)	M (2 meses) (g)
A1	90,7	87,0	87,0	4,59187	4,59000	4,58910
A2	88,9	84,3	80,0	4,26370	4,25520	4,25234
A3	91,7	90,1	87,2	4,08111	4,07859	4,07511
A4	103,7	98,7	94,4	3,81340	3,80790	3,80451
B1	85,6	85,4	87,7	4,17758	4,17600	4,17539
B2	91,4	85,8	81,8	3,91395	3,90228	3,90000
B3	88,4	88,3	88,1	3,79532	3,79000	3,78914
B4	94,9	91,5	84,4	4,42900	4,41562	4,41440

M inclui o peso da lâmina de vidro.

Na tabela 16, observa-se que todos os filmes (exceto B1) tendem a perder massa e espessura quando expostos ao ambiente. Isto se deve à erosão que ocorre normalmente em qualquer sistema sob intempérie.

Os filmes contendo apenas rutilo como pigmento, apresentam as menores perdas de espessura e massa, mas devemos levar em conta o efeito da sujeira depositada nos mesmos. Isto é notável no filme B1, de PVAC e rutilo, que aumentou de espessura. Logicamente, os filmes que não sofrem muita erosão, não eliminam materiais das superfícies dos mesmos, apresentando aspecto mais sujo.

No caso dos filmes 100% pigmentados com o fosfato de alumínio, há uma sensível perda de massa e espessura, mas nos filmes pigmentados parcialmente com fosfato de alumínio e com rutilo, nota-se que os filmes apresentam menor tendência à perda de massa e espessura, ou seja, menor tendência a sofrerem erosão.

Como não foi observado erosão ("chalking") no período de exposição estudado, as perdas de massa e espessura nos filmes pigmentados com fosfato de alumínio podem ser atribuídas, possivelmente, à simples perda de material volátil ou vaporizável (como a água) durante a exposição; ou à solubilização de certos materiais (como os resíduos de nitrato de alumínio), que podem ter sido extraídos pelas chuvas (que foram abundantes neste período).

Os resultados acima podem ser confirmados pela observação das superfícies de filmes (puros e mistos) antes e depois da exposição à intempérie, por microscopia eletrônica de varredura. Notou-se que a morfologia antes e depois é praticamente a mesma; mas a diferença de superfícies entre os diversos tipos de filme é bastante perceptível, sendo que os filmes que contêm mais fosfato de alumínio apresentam uma superfície mais irregular e rugosa. Isto é compreensível devido ao maior tamanho de suas partículas.

De modo geral, podemos dizer que o fosfato de alumínio mostra características favoráveis para o uso em pigmentação de filmes poliméricos, já que constitui filmes mistos com boa opacidade e brancura além de boa resistência à intempérie mesmo utilizando-se partículas não revestidas.

5.11- Envelhecimento das misturas de látex e pigmento

A figura 27 mostra medidas de refletância de filmes de misturas de látexes com pigmentos (fosfato de alumínio não tratado termicamente e rutilo), envelhecidas por dois meses à temperatura ambiente. Comparando-se com a figura 21, as curvas de filmes mistos tiveram um sensível aumento no nível de refletância após o envelhecimento.

Nota-se então, que as partículas de fosfato de alumínio continuam com o mesmo poder de auto-opacificação, mesmo após envelhecimento em dispersão aquosa. Este contato parece ainda ajudar na opacificação, talvez por permitir um intumescimento mais acentuado das partículas.

Observa-se uma vantagem adicional do fosfato de alumínio: na sua presença, durante o envelhecimento das misturas, há uma menor aglomeração das partículas de pigmentos, melhorando a dispersibilidade dos mesmos nas misturas envelhecidas (vide figura 28). Sendo a difícil dispersão um dos grandes problemas das indústrias de tintas [93], o fosfato de alumínio pode ser um bom produto para facilitar o uso das tintas prontas, melhorando a qualidade de seus filmes.

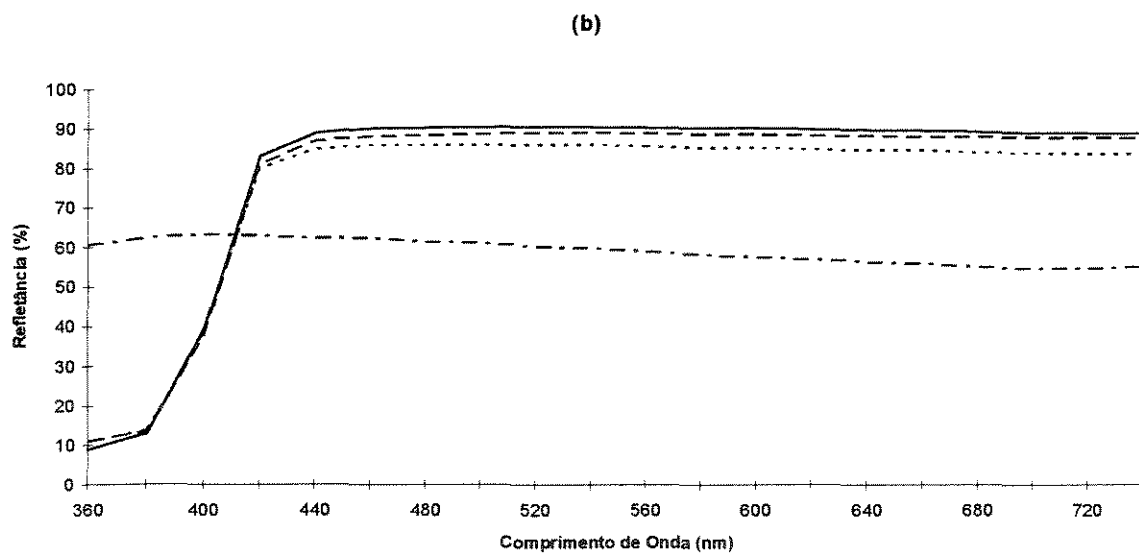
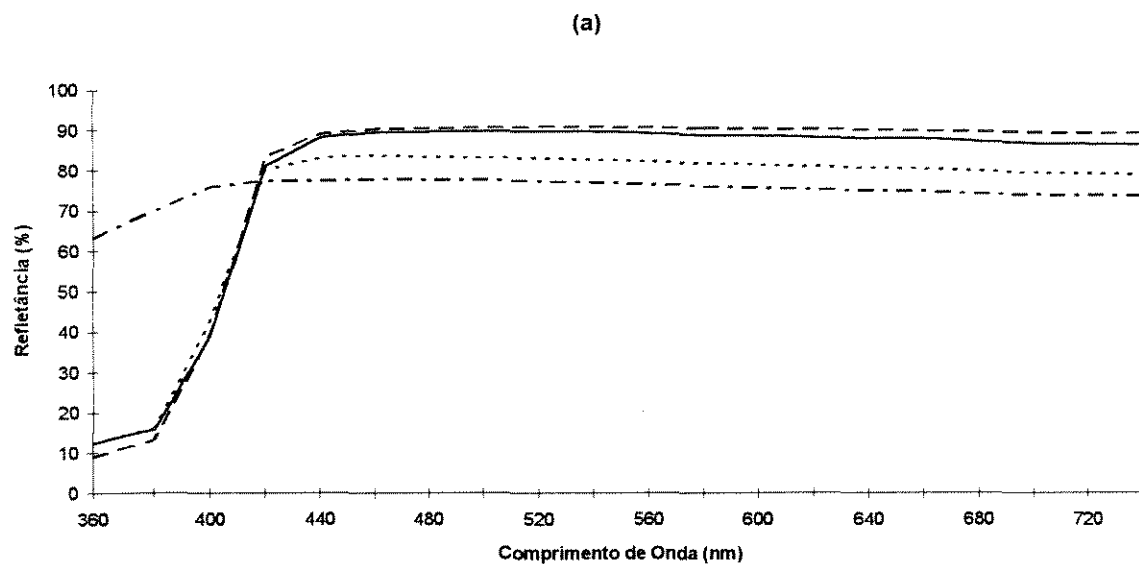


FIGURA 27- Espectro de refletância de filmes de látex preparados com misturas envelhecidas por dois meses, contendo várias proporções em volume de fosfato de alumínio (não-aquecido) e rutilo como pigmento (PVC total = 20%). (a) látex acrílico; (b) látex PVAC. Composição do pigmento: (_____ 100% rutilo; ____ _ 40% rutilo e 60% fosfato de alumínio; ----- 20% rutilo e 80% fosfato de alumínio; ____ _ 100% fosfato de alumínio)

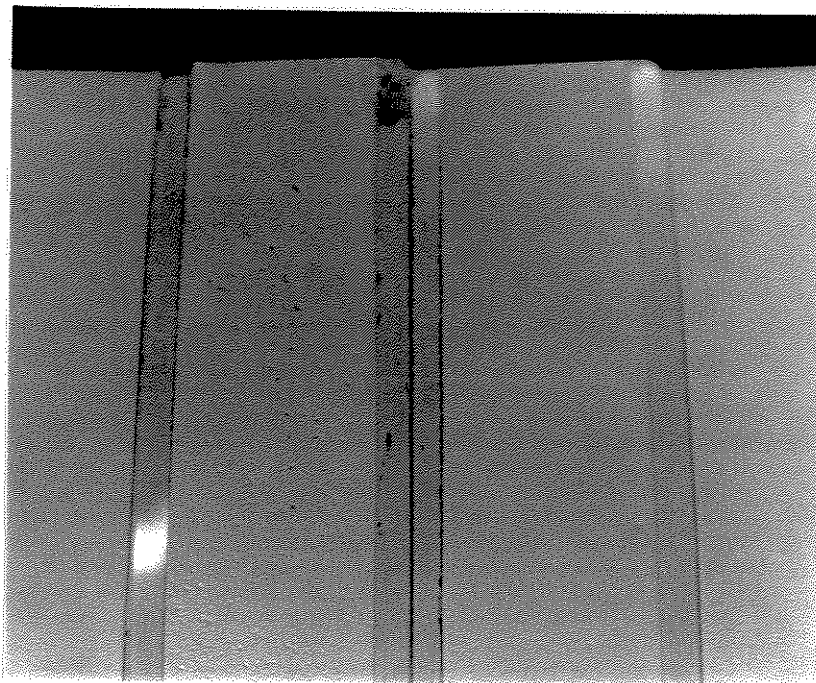


FIGURA 28- Superfície de filmes de PVAC preparados com misturas envelhecidas:

Esquerda: 100% rutilo

Direita: 60% fosfato de alumínio - 40% rutilo

6) DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1- *Estrutura e características dos fosfatos obtidos*

Os fosfatos de alumínio sintetizados neste trabalho são compostos de grande variabilidade de composições e comportamentos. As diferenças entre as várias amostras podem ser observadas comparando-se as relações P:Al de cada amostra.

O plano fatorial utilizado levou à obtenção de oito amostras diferentes, mas sabe-se que deve ser possível obter ainda um número maior de amostras de fosfato de alumínio com diferentes características. O plano fatorial mostrou que apesar de não haver uma correlação direta das concentrações das soluções reagentes com as composições finais dos produtos obtidos, é possível se prever as influências dessas concentrações nas características do produto final. Por exemplo, uma amostra rica em alumínio deve ser obtida com uma alta concentração de nitrato de alumínio e hidróxido de amônio, enquanto que composições mais ricas em fósforo e sódio, devem ser sintetizadas com concentração mais alta de fosfato de sódio e concentração baixa de hidróxido de amônio. A base (hidróxido de amônio) influi na precipitação, e seu papel principal é ajustar o pH a um valor no qual a precipitação de fosfato de alumínio seja possível. Conhecidas as influências dos fatores do plano fatorial, torna-se mais fácil o planejamento de uma síntese, tendo em vista as características de composição do produto que se deseja obter.

A facilidade de obter fosfatos com diferentes composições pode ser explicada pelo fato dos compostos obtidos serem amorfos (vide os difratogramas de raio-X). Isto faz com que a interpretação do seu comportamento seja também um pouco mais complexa. Na literatura, podemos encontrar muitos estudos sobre fosfatos amorfos, como vidros [94] ou catalisadores [95].

Segundo a literatura [96], existem dois instrumentos para explicar as reações entre fosfatos e outros compostos, como por exemplo, óxidos: *i)* a força de campos eletrostáticos dos cátions (que controlam as reações de estado sólido) e *ii)* as taxas de difusão dos mesmos, no meio reacional. A formação de géis de polifosfato de alumínio-sódio (preparados usando-se soluções de nitrato de alumínio e polifosfato de sódio) é explicada [97] devido à formação de uma rede de complexos de cátions Al^{3+} que se consolidam por ligações de hidrogênio. Esses dois resultados indicam que a natureza das matrizes amorfas de fosfato é dependente das interações entre os íons

que nelas existem e que a sua formação é determinada pela interação de íons no meio reacional. A capacidade reativa de cada cátion ou ânion influi de maneira acentuada sobre a natureza do fosfato amorfo. Esta conclusão pode ser estendida ao caso dos fosfatos sintetizados no presente trabalho, já que a quantidade relativa de Al^{3+} , Na^+ e P está estreitamente relacionada com as características finais do produto. As características observadas neste trabalho foram predominantemente aqueles associados ao tipo de transformação que a amostra sofre quando é aquecida a altas temperaturas.

Todas as tendências encontradas no plano fatorial concordam com Hsu [83], que afirma que os precipitados de fosfato e alumínio são obtidos quando se alcança o ponto isoelétrico. Este ponto foi definido como aquele em que a soma das cargas de H^+ , PO_4^- , OH^- e Al^{3+} , torna-se nula. No entanto, amônio e sódio também foram encontrados nas análises químicas, o que indica a participação de outros íons, além de alumínio e fosfato, promovendo a eletroneutralidade do precipitado.

Um tipo de precipitação como o descrito por Hsu é fortemente dependente da composição iônica do meio reacional. Isto é verificado neste trabalho, pois as características do fosfato de alumínio são drasticamente modificadas pelas variações da concentração e composição do meio reacional.

Uma outra característica das matrizes amorfas, em geral, é sua alta reatividade. Logicamente, isto se deve ao fato de que sólidos amorfos correspondem a sistemas de cátions e ânions em condição metaestável. O uso do vidro de polifosfato, por exemplo, é limitada por sua pobre durabilidade química, o que indica uma razoável reatividade [94]. No entanto, muitos amorfos podem ser utilizados satisfatoriamente para outros fins, já que normalmente podem constituir sistemas com características somente possíveis de se obter mantendo um alto nível de energia (como géis, catalisadores, e estruturas com área grande ou formas anormais, diferentes das formas de equilíbrio de cristais). Sob este ponto de vista, amorfos são sistemas que conseguem manter um alto nível de energia livre, apesar de serem termodinamicamente instáveis, sendo cineticamente estabilizados.

A forma como as substâncias ou os íons estão dispostos formando a matriz amorfa dos fosfatos de alumínio obtidos neste trabalho não pode ser rigorosamente especificada, atualmente. Existem alguns estudos acerca de estruturas possíveis para os fosfatos amorfos, mas essas possibilidades não são ainda bem entendidas, e são uma fonte de muitas discussões e controvérsias na literatura.

Cheung e colaboradores [98], por exemplo, estudaram a aplicação de fosfato de alumínio amorfo como suporte de catalisador para polimerização, isomerização ou outras conversões de hidrocarbonetos. Estes compostos foram obtidos por coprecipitação, quando soluções ácidas de íons Al^{3+} e PO_4^{3-} são neutralizadas. Os autores apresentam duas possibilidades para a estrutura dos fosfatos de alumínio obtidas: *i)* a primeira é que os íons constituintes estariam aleatoriamente arranjados, a nível molecular; *ii)* a segunda é que esses géis consistiriam em domínios intimamente misturados de alumina e fosfato de alumínio.

No entanto, os próprios autores afirmam que estes materiais não são simples misturas de Al_2O_3 e AlPO_4 coprecipitados (de fato, nenhuma evidência para a presença de ambas as espécies foi obtida), mas também afirmam que, eles parecem ser estruturas amorfas em que o fosfato é randomicamente disperso e o alumínio existe em um ambiente octaédrico ou tetraédrico, ou seja, organizado a curta distância.

No trabalho de Cheung, quando a relação P:Al na solução é igual ou maior que um, o composto obtido era freqüentemente cristalino, deixando o excesso de fosfato na solução. Entretanto, quando o excesso de Al^{3+} está presente em solução (P:Al <1) então, os precipitados retêm uma relação P:Al similar à da solução.

No presente trabalho, entretanto, obtivemos fosfatos amorfos mesmo quando foram usadas relações P:Al maiores que as estequiométricas. A relação P:Al da solução reagente não pode, sozinha, ditar a natureza do produto (as amostras 1 e 3, por exemplo, são diferentes), pois ela depende também da quantidade de base adicionada. Esta última variável não existe no sistema de Cheung, o que indica que seu sistema tem uma natureza completamente diferente do nosso, resultando inclusive, em produtos diferentes.

Os autores Vogel e Marcelin [99] são os que mais defendem a segunda possibilidade apresentada no trabalho de Cheung: eles perceberam grande variação das propriedades de superfície de fosfatos de alumínio precipitados em meio aquoso a diversos valores de pH, usando-se soluções de nitrato de alumínio e fosfato de amônio. Mantendo pH <4, obtiveram um tipo de precipitado diferente se comparado com outro, resultante do uso de fosfato de alumínio com ácido fosfórico em quantidades estequiométricas e hidróxido de amônio, com posterior calcinação.

Nesses resultados, o pH influenciou muito na natureza do precipitado (sabe-se que a precipitação de espécies precursoras de alumina ocorre prontamente a pH = 4). Por isso, os autores acreditam que a preparação a pH mais básico ou sem controle de pH

resultará em um precipitado misturado de alumina - fosfato de alumínio (AAP). A família de AAP é conhecida por constituir compostos amorfos que exibem grande área superficial mesmo a baixas porcentagens de alumina.

Segundo os mesmos autores, a variação de área observada em fosfatos de diferentes estequiometrias, no trabalho de Gallace e Moffat [100], pode ser simplesmente uma indicação da presença ou não de um composto óxido-fosfato, com os materiais de estequiometria definida como o fosfato de alumínio, exibindo baixas áreas superficiais.

Itoh e Tada [101] responderam ao trabalho de Vogel e Marcelin, não excluindo a possibilidade apresentada. No entanto, ressaltam que a resposta catalítica dos compostos de várias estequiometrias foi a mesma do fosfato de alumínio, não apresentando uma diminuição da eficiência dos produtos, como aconteceria se misturássemos alumina a matrizes de fosfato de alumínio. Assim, os autores afirmam que o produto, do ponto de vista catalítico, parece consistir de fosfato de alumínio e não de alumina ou da mistura alumina-fosfato de alumínio.

Assim, as duas possibilidades apresentadas por Cheung não são nem totalmente aceitas, nem totalmente excluídas.

Algumas tentativas de se comparar a estrutura de fosfatos de alumínio amorfos com a estrutura de outros sólidos amorfos conhecidos também foram feitas. No entanto, os amorfos não possuem uma correspondência direta entre si. Rebenstoff e Limblad [102,103], realizaram investigações espectroscópicas da adsorção de espécies na superfície de suportes catalíticos de fosfato de alumínio. Eles concluíram que o fosfato de alumínio amorfo é estruturalmente muito parecido com a sílica-gel amorfa, pois ambos são constituídos por unidades tetraédricas, seja SiO_4 ou AlO_4 e PO_4 . No entanto, existem também vários grupos hidroxila ligados ao alumínio, na superfície, de modo que não só unidades tetracoordenadas AlO_4 mas também AlOx penta ou hexa coordenadas existem na superfície de AlPO_4 . Isto torna o fosfato de alumínio espectroscopicamente mais complicado que a sílica-gel.

Poderíamos imaginar que os fosfatos de alumínio amorfos pudessem ter uma estrutura muito parecida com aquelas existentes em soluções muito concentradas de fosfatos cristalinos, que seriam uma forma amorfizada dos cristais. Entretanto, os dados na literatura sobre a natureza das soluções de fosfato de alumínio são também extremamente contraditórios. Em particular, alguns autores, sugerem que estas soluções contêm o complexo aniônico trifosfatoaluminato $[\text{Al}(\text{HPO}_4)_3]^{3-}$, enquanto

outros autores sugerem que sistemas viscosos de fosfato de alumínio contêm moléculas poliméricas com uma estrutura tri-dimensional (as curvas reológicas, assim como as mudanças de condutividade têm características semelhantes às observadas para polieletrólitos) [104].

As nossas condições reacionais são bem diferentes das mencionadas nas referências anteriores, por adicionarmos base na solução reagente, o que leva a precipitação a ocorrer em pH alto (condição em que Vogel e Marcelin disseram formar-se AAP).

Os resultados de difração de raio-X não mostram qualquer indício de alumina no material. Mesmo a difração de elétrons no microscópio eletrônico de transmissão não acusou a presença de cristalinidade (infelizmente, este teste não foi realizado em todas as amostras de fosfato), que poderia ser proveniente dos sítios de AAP. Assim, os domínios de AAP, caso existissem nas amostras descritas nesse trabalho, deveriam ser muito pequenos, o que só seria possível se a tensão interfacial entre as duas fases fosse muito pequena. Caso contrário, o sistema se tornaria altamente instável, energeticamente. Preferimos então, não utilizar a segunda hipótese de Cheung, pois as possibilidades energéticas de se obter um produto nessa circunstância são muito pequenas. Por outro lado, poderia haver uma tendência das duas fases se misturarem muito intimamente, a ponto de formar uma única fase, que seria uma mistura aleatória de íons, semelhante a um sal fundido.

Se analisarmos apenas P:Al (ou seja, ignorando-se a influência da base), pode-se considerar o produto como um resultado da formação de grandes agregados iônicos em solução, como Hsu fez.

Dessa maneira, todas as evidências levam a crer que este sistema funciona conforme Moffat, Itoh e Tada e Cheung dizem e não como Vogel e Marcelin afirmam. O produto final é muito mais complexo do que uma simples mistura de alumina e fosfato de alumínio, com reações e mecanismo de formação provavelmente mais complexos.

O fato do sistema ser tão suscetível às condições iniciais de reação e de ser tão variável, pode ser um ponto positivo: podemos controlar as características do material final, manipulando-se as variáveis do sistema. Vogel e Marcelin [105] destacaram-se estudando as propriedades físicas de vários compostos alumina - fosfato de alumínio, verificando que, variando-se a estequiometria dos precipitados, as áreas superficiais e a distribuição de tamanho de poros poderiam ser controladas. Grande quantidade de

alumina invariavelmente produzia materiais com grande área específica e com poros pequenos, enquanto que uma grande quantidade de fosfato de alumínio produzia amostras com área superficial menor e poros maiores.

6.2- Comportamento dos fosfatos sob aquecimento

No presente trabalho, os fosfatos apresentaram capacidade de opacificação a alta temperatura, análoga aos polifosfatos. Entretanto, os primeiros apresentam uma vantagem sobre os polifosfatos: a composição de ortofosfatos (reagente) é sempre bem melhor definida do que a de polifosfatos.

A transformação térmica de fosfatos ácidos de alumínio também tem sido extensivamente estudada na literatura. Por exemplo, foram estudados: a influência da quantidade de água para se obter os compostos pós-aquecimento com determinadas características [106]; as estruturas de fosfato de alumínio por termogravimetria (DTA) e a decomposição térmica de hidróxidos de alumínio cristalinos e gelatinosos formando alumina [107].

Fosfatos de monoalumínio são produtos higroscópicos altamente solúveis que quando aquecidos produzem vidros insolúveis em água, e com mais aquecimento, apresentam tendência a se cristalizar [52]. Assim, uma desvantagem dos fosfatos poderia ser a grande tendência à cristalização, que diminuiria a sua aplicabilidade na produção de partículas contendo poros fechados. No entanto, esta desvantagem não foi constatada sob as condições experimentais deste trabalho, seja durante as precipitações ou durante os tratamentos térmicos.

Os fosfatos também apresentam amolecimento a uma temperatura menor do que polifosfatos. Isto poderia ser esperado, pois se admirtíssemos que as interações entre fosfatos têm a mesma natureza que a existente entre polifosfatos, os primeiros, por apresentarem um ânion menor, deveriam adquirir mobilidade com menos energia.

Este fato oferece a vantagem de se opacificar partículas de fosfato de alumínio a temperaturas mais baixas do que para polifosfatos.

Conforme mencionado por Lima [59], existem algumas hipóteses sobre a formação de poros fechados no interior das partículas. Existem duas possibilidades: 1) a volatilização de alguns componentes combinada com a viscoelasticidade da matriz à temperatura de aquecimento, forma poros fechados induzindo uma expansão da partícula; 2) a formação de uma camada externa rígida nas partículas devido ao rápido

resfriamento da superfície se comparado com o interior, e a ocorrência de reações de condensação (entre o hidroxialumínio e os grupos hidrogeno-fosfato), que liberam água e causam uma contração de volume do interior. Neste segundo caso, nós poderíamos observar a formação de vazios, ao mesmo tempo em que ocorre a conservação do volume da partícula.

A primeira destas possibilidades equivale à fermentação de uma massa, ou à formação de espuma plástica; a segunda, à formação de defeitos internos durante o encolhimento do bulk de uma cerâmica, durante a solidificação [108].

Para o polifosfato de alumínio, foi sugerido que a liberação de água em forma de vapor deixa como resultado uma matriz mais enrijecida, assumindo que os grupos Al-OH e P-OH reagem para formar grupos Al-O-Al e P-O-P (como no caso da formação de magnetita a partir de hidroxioacetato de Fe III [109]). A formação de pequenas moléculas dentro de um sólido cristalino aumenta o seu volume livre e a sua difusividade e diminui sua viscosidade.

A perda de água do fosfato de alumínio amorfo deve causar uma contração de volume, conforme é observado na maioria dos compostos inorgânicos, mas isto somente é observado nos primeiros estágios dos ensaios de aquecimento das pastilhas.

A contração do volume sob aquecimento explica a formação de trincas nas pastilhas, em alguns casos. Mas a altas temperaturas, ($T > 700^{\circ}\text{C}$) estas trincas desaparecem e as pastilhas começam a enrijecer e a expandir, tornando a superfície ondulada, como na maioria das amostras de polifosfato de alumínio [57]. Neste ponto, ambas as possibilidades de formação de poros fechados podem ocorrer, já que as temperaturas usadas são as mesmas em que ocorre a reação de condensação de fosfatos [52].

De acordo com a literatura [52], a tendência de fosfatos de alumínio em adquirir estruturas desordenadas se mostra quando a substância cristalina se torna amorfa com o aquecimento. A capacidade dos materiais cimentantes [104] de reter suas propriedades depois de transformações ou outras mudanças estruturais se deve ao fato de que as estruturas permanecem desordenadas enquanto a continuidade do "bulk" é preservada. Esta condição é observada somente em uma extensão suficiente para garantir a retenção de uma certa flexibilidade e uma quantidade suficiente de campos de força residuais que garantam a coesão.

A capacidade de nossos compostos de formar partículas ocas por aquecimento está ligada à capacidade de amolecimento da matriz e logo, à capacidade de sinterização de suas partículas. No entanto, a sinterização das partículas é pouco desejada pois a ocorrência deste fenômeno pode requerer moagem do material poroso resultante. Esta moagem pode ocasionar quebra das células ocas formadas, diminuindo-se a capacidade de espalhamento de luz do material.

Segundo Rashkovan e colaboradores [104], a sinterização do material pode ser devido à conversão de fosfatos de peso molecular baixo em vidros de polifosfatos condensados, mais viscosos.

No fosfato ideal para formar poros fechados a altas temperaturas devem equilibrar-se duas características: *i*) amolecimento suficiente para condicionar a matriz reologicamente à formação e acomodação de estruturas ocas, e *ii*) dureza superficial, para garantir baixa sinterização das partículas.

Na verdade, uma partícula ideal (como precursora de partícula oca, por aquecimento) seria aquela cujo interior tivesse características propícias ao amolecimento ($P:Al > 1$) e a superfície com características refratárias ($P:Al < 1$).

Como mencionamos, a capacidade de fosfatos condensados de formar fases amorfas bastante reativas, é conhecida e pode induzir um mecanismo de sinterização, por exemplo, em presença de uma fase líquida. Assim, também é de se esperar que o fosfato sintetizado neste trabalho apresentasse uma sinterização quando aquecido a alta temperatura. No entanto, amostras que não sinterizam a alta temperatura, também foram obtidas (os pós ricos em alumínio). (Entretanto, note-se que foi mostrado em outro trabalho, que as amostras de polifosfatos de alumínio ricas em Al contêm nanopartículas e, portanto, apresentam grande tendência à sinterização a frio, sob pressão. Nesse caso, o mecanismo de é a superplasticidade) [110].

Um outro fato relevante é que o cátion tem um papel muito importante na matriz de fosfato. Dependendo do cátion, as características do sistema podem mudar completamente.

Apesar de recentes revisões sobre as propriedades de fosfatos estequiométricos e não-estequiométricos terem sido publicadas [111,112] poucos estudos a respeito da influência dos cátions foi feita [113,114].

Gallace e Moffat [111] prepararam ortofosfatos de alumínio, cálcio, cromo, ferro, cobalto, níquel e bismuto estequiométricos e suas atividades de isomerização catalítica

de algumas substâncias foram medidas. As atividades desses catalisadores foram correlacionadas com a acidez e a carga parcial dos átomos de oxigênio do fosfato, além da influência do cátion.

Em nosso trabalho, não nos interessamos pela atividade catalítica dos produtos, no entanto, a natureza do cátion existente no fosfato altera também as características de comportamento dos fosfatos sob aquecimento (observações não-publicadas da autora e de E.C.O. Lima, N.C. Masson, R.M. Sassaki e R.G. Cosso).

As amostras ricas em alumínio não são capazes de formar poros fechados, provavelmente devido à sua baixa fluidez mesmo a altas temperaturas. Isto é um resultado da alta energia requerida para se quebrar as interações eletrostáticas fosfato-alumínio, se comparadas com as interações fosfato-sódio. Estas partículas (ricas em Al) vítreas não amolecem a temperaturas mais baixas e a viscosidade de seu material fundido deve ser maior do que nas partículas ricas em fosfato e sódio. Por outro lado, partículas vítreas contendo Al, P e Na amolecem a temperaturas mais baixas e o material fundido é menos viscoso. Esta é uma tendência normal, por exemplo, nos vidros de silicato, quando se substitui M^{n+} por M^+ . Vidros de sódio e potássio, por exemplo, são mais moles enquanto que o cálcio bivalente ou o alumínio trivalente são usados para fazer vidros mais duros [115]. Pelo mesmo motivo, o alumínio é considerado um “endurecedor” das partículas de fosfato.

Assim, dois fatores são extremamente importantes no estabelecimento da natureza do produto final: *i)* a valência do cátion estudado, por motivos de coordenabilidade (Philips estudou a importância da valência do metal para a natureza e formação dos sistemas vítreos [116]), e *ii)* a cinética de troca de ligantes dos cátions, pois, ocorrendo a formação de fosfatos amorfo em condições de não-equilíbrio químico, a cinética de interação dos reagentes tem um importante papel.

Ambas as classes de fosfato de alumínio amorfo (relação P:Al alta ou baixa) são interessantes para estudos futuros: a primeira como um modo de se obter partículas contendo poros fechados, e a segunda, como materiais refratários.

Aplicações de fosfatos em tecnologias de altas temperaturas já são bem conhecidas, por exemplo, soluções adesivas e altamente viscosas formadas pelo sistema Al_2O_3 - P_2O_5 - H_2O (na faixa da existência de fosfatos ácidos de alumínio) estão sendo usados com sucesso para produzir materiais resistentes ao aquecimento, em várias aplicações [104].

Todas as análises térmicas foram muito úteis na caracterização dos fosfatos, mas nenhuma delas poderia ser utilizada, de maneira isolada como um meio de prever de maneira absoluta, o comportamento da amostra.

A partir das curvas de TGA, por exemplo, nota-se que as amostras que possuem as maiores quantidades de água não necessariamente formam poros fechados sob aquecimento. No processo de formação dos poros fechados, não apenas a liberação de vapores, mas também o amolecimento da matriz sólida são necessários. Como os dados de TGA dependem somente da liberação de vapor, a partir deles, somente, não se pode prever as melhores condições para se produzir partículas ocas. Uma consideração análoga pode-se fazer com respeito às análises termocondutimétricas, pois estas dependem do amolecimento da matriz, mas estas não informam sobre as condições reológicas da matriz e a liberação de vapores.

Uma análise conjunta desses dados poderia estabelecer as amostras com maiores possibilidades de formar partículas ocas, mas a verificação experimental direta seria, de qualquer maneira, necessária para o estabelecimento ou confirmação das melhores amostras e melhores condições para se formar partículas opacas de fosfato de alumínio.

6.3-Propriedades de superfície dos fosfatos de alumínio

A superfície dos fosfatos amorfos também não é bem conhecida na literatura.

Fosfatos metálicos são capazes de catalisar uma larga variedade de reações. As superfícies desses fosfatos possuem sítios ácidos capazes de participar no processo catalítico [95]. Infelizmente, nem a natureza, nem a estrutura desses sítios ácidos são completamente entendidos. Apesar de haver uma evidência substancial para a existência de sítios ácidos na superfície do fosfato, há pouca informação disponível para indicar tanto a acidez de Brönsted como a de Lewis. Além disso, existe a possibilidade de interconversão entre esses tipos de acidez durante o pré-tratamento catalítico e a reação catalítica.

Atenção relativamente pequena tem sido dispensada aos sítios básicos dos fosfatos. Além disso, se conhece bem fosfatos com relação P/metal estequiométrica, mas pouco se sabe sobre os compostos não-estequiométricos, que podem apresentar diferentes características de área superficial, estrutura de poros e acidez da superfície.

Itoh e Tada [117] estudaram a superfície de fosfato de alumínio utilizando amônia e piridina, que são comumente usadas como moléculas-sonda para caracterizar propriedades ácidas de superfície. Acredita-se que elas são adsorvidas em diferentes sítios da superfícies de fosfato de alumínio. Tudo indica que existem dois domínios, um que inclui sítios ácidos e outro que inclui sítios com par ácido-base.

A caracterização de carga de superfície das amostras do presente trabalho mostra que a carga superficial líquida é negativa, ou seja, apresenta sempre um excesso de fosfato na superfície. O ponto isoelétrico varia sensivelmente de acordo com a relação P:Al. A amostra 6, mais rica em alumínio apresentou o ponto isoelétrico a pH mais alto, porém ainda na faixa ácida.

Uma carga negativa a pH neutro é esperado para as amostras 3 e 8, mas para a amostra 6 é inesperada, pois significa que a superfície se mostra mais rica em material de carga negativa (fosfato), mesmo que a amostra possua um excesso grande de alumínio.

Isto indica que, em solução, com uma mobilidade maior, os íons fosfato tendem a migrar para a superfície. Isto é claramente observado através do resultado de envelhecimento de uma amostra de fosfato de alumínio 3, que foi floculada devido à adição de nitrato de alumínio (neste ponto, o potencial zeta era nulo), e dois dias depois, os flocos haviam se desfeito, estavam redispersos em solução e as partículas apresentavam novamente uma carga superficial negativa.

Este fato demonstra a dinâmica da superfície de fosfato de alumínio amorfo em solução e também a tendência do fosfato em expor suas cargas negativas na superfície, resultado de sítios ácidos.

A faixa de pH propícia à medida de potencial zeta, foi de 2 a 11. A partir desses valores, o fosfato se dissolvia rapidamente.

Esta carga superficial é extremamente suscetível às mudanças de pH, mas não se mostra tão sensível à adição de sal na solução.

O fato de conseguirmos uma variação de carga desde positivo ao negativo variando-se pH numa pequena faixa, é encorajador, pois significa que podemos facilmente mudar as características da superfície, de acordo com as necessidades da aplicação. Numa aplicação em papel, por exemplo, é ideal que as partículas de pigmento possuam carga superficial positiva, para que compatibilize bem com as fibras de celulose.

Diversos estudos deste tipo são realizados também com os pigmentos usuais, como o dióxido de titânio e também com látexes [118, 119].

A influência de $[Al^{3+}]$ e $[PO_4^{3-}]$ também foi notada, e a tendência é quase sempre a mesma para todas as amostras. No entanto, estes resultados estão superpostos por outro efeito: a adição de sais $Al(NO_3)_3$ e NaH_2PO_4 promovem variação no pH. Todos eles tendem a abaixar o pH e, logo, a aumentar o valor do potencial zeta. Assim, no primeiro caso, os valores positivos de potencial seriam causados não só pela presença de íons de alumínio, mas também pela redução do pH do meio.

Plotando-se os valores de potencial zeta em função de pH (figuras 13.b, 13.d, 13.f, 14.b, 14.d e 14.f), com a adição dos íons, nota-se o efeito combinado dos dois fatores: pH e concentração dos íons. O íon fosfato tende a deslocar a curva de potencial zeta *versus* pH para a esquerda (efeito muito bem notado para a amostra 6), ou seja, torna a superfície mais negativa. A adição do íon alumínio só mostra um deslocamento muito pequeno da curva, o que indica que a sua adição é indiferente do ponto de vista de adicionar íons à superfície das partículas e as variações de potencial zeta observadas se devem mais às mudanças nos valores de pH.

Dessa maneira, o íon alumínio não parece ser uma espécie que se concentre na superfície, enquanto que o fosfato tende a localizar-se nele, tornando-a mais negativa. Este efeito é notado mesmo com o envelhecimento das partículas da amostra 8, na solução rica em íons alumínio, pois há pouca variação dos valores de potencial zeta ao passar de dois dias (o pH manteve-se com o mesmo valor). Amostras que apresentavam-se ligeiramente positivas, ou seja, com um potencial zeta positivo, mas mais próximas do zero, tornaram-se negativas com o tempo (observado para a amostra 3 floculada e a amostra 8 com potencial inicialmente igual a $\sim +30$ mV), sem uma variação significativa de pH, ou seja, se havia algum íon alumínio aderido à superfície, este foi substituído por uma espécie negativa.

De acordo com as medidas de potencial zeta, a adição de íons alumínio, em solução, não parece ser uma boa opção para tornar a superfície mais rica em alumínio. Um método "a seco", na qual a velocidade de migração de fosfatos à superfície ou mesmo de alumínio ao interior seria diminuída, provavelmente seria mais eficiente para um tratamento contra sinterização.

Os resultados de potencial zeta podem também ser um indício sobre o tipo de mecanismo de reação de formação dessas partículas. Ocorreria um mecanismo em que, por algum motivo, o fosfato estaria orientado mais externamente (poderia ser que

o fosfato tivesse adsorvido posteriormente à superfície de compostos de alumínio formados inicialmente, ou ainda, poderia ocorrer a formação de um precipitado randômico como descrito na primeira hipótese de Cheung, mas com a posterior redistribuição de cargas na superfície).

6.4- Formação dos vazios internos nas partículas

Foi constatado, neste trabalho, que partículas de fosfatos de alumínio sem tratamento térmico prévio, quando imersas em filmes de látex, sofrem uma auto-opacificação durante sua secagem à temperatura ambiente. A maneira como ocorre essa transformação é um dos pontos estudados neste trabalho.

A partir das observações óticas dos filmes, chegamos à conclusão de que deveria ocorrer uma transformação morfológica, responsável pela auto-opacificação das partículas de fosfato de alumínio, durante a secagem do filme na qual estão dispersas.

Esta conclusão é muito interessante, pois é inédito um sistema de resina pigmentada em que aumente o poder de espalhamento da luz dos pigmentos durante a simples saída de solvente (secagem) do veículo.

Outro fato observado foi que na secagem do filme, muitas das partículas menores ($< 10 \mu\text{m}$), apresentam boa opacificação (vide figura 20). Isto significa que podemos obter partículas ocas bem pequenas e de dimensões micrométricas. Além disso, na opacificação à temperatura ambiente, a população de partículas que permanecem translúcidas é menor, o que significa que esse tipo de processo de opacificação é menos suscetível às diferenças de composição e heterogeneidades (fato comprovado ao verificarmos que outras amostras antes dificilmente opacificáveis a altas temperaturas apresentavam a propriedade de fazê-lo durante a secagem de filmes, a temperaturas ambientes).

Acreditamos que a formação de poros fechados em fosfatos de alumínio amorfos possa ocorrer, por dois mecanismos principais:

1- Opacificação a alta temperatura:

Os experimentos realizados por Pompeu Abreu Filho [56] e Emília C. O. Lima [57], já demonstraram um modelo que pode ser confirmado pela morfologia das estruturas observadas na figura 24.

Este modelo consiste no amolecimento da matriz sólida devido à temperatura alta ($T \geq 450^\circ\text{C}$), paralelamente à liberação de vapores, o que forma, em condições ótimas de viscosidade, tensão superficial, e fluidez, bolhas internas (poros fechados) que permanecem desde que continuem sem coalescer ou colapsar até o resfriamento das partículas, à temperatura ambiente.

2- Opacificação das partículas em filmes poliméricos:

Baseando-se nos estudos de géis realizados neste mesmo laboratório [120], notou-se que géis monolíticos (formados a partir da mistura de soluções aquosas de polifosfato de sódio e de sal de alumínio) sofrem sinérese (resultando em blocos opacos e brancos) e sob secagem muito intensa, tornam-se transparentes com a crosta externa rígida, enquanto que, internamente, a matriz continua fluida.

Após alguns dias, surgem, no interior desses blocos, bolhas macroscópicas e em grande quantidade. Isto provavelmente deve-se à contração em volume da matriz interna, que associada à rigidez da crosta externa do bloco que mantém o volume externo constante, provoca a formação de vazios no interior do mesmo (ou seja, bolhas). Um bloco vítreo cheio de bolhas é o resultado final dessas transformações.

Alguns desses blocos, não possuindo plasticidade suficiente após a secagem para confinar mais bolhas, acabam por trincarem facilmente [120]. Caso não houvesse a plasticidade da matriz durante a secagem do gel, haveria a formação de um bloco trincado.

Trazendo-se a analogia às partículas estudadas, podemos imaginar que as partículas embebidas em resina de base aquosa, sofrem entumescimento com o solvente (no caso de látex de PVAC e acrílico).

Durante a secagem, a rigidez da resina aumenta, provocando nas partículas um efeito análogo ao dos géis, com a formação da crosta superficial rígida. Como a compatibilização da superfície das partículas com a resina é boa (vide micrografias das figuras 24.a e 24.b), o volume externo das partículas não se modifica durante a secagem do material (vide seqüência de fotos de secagem da figura 20). A secagem total da matriz interna faz então com que se formem estruturas que encerram vazios (como na figura 24.c), ou simplesmente estruturas internas de fragmentação (figura 24.d) quando não há plasticidade suficiente da matriz sólida da partícula. Tais estruturas conferem o elevado poder de espalhamento de luz às partículas, dentro dos filmes.

Este comportamento é similar à formação de vazios macroscópicos por encolhimento do “bulk” que ocorre nos processos de solidificação de cerâmicas moldadas [108] ou durante o resfriamento de ligas [121]. Investigações mecanísticas de formação de microvazios em compósitos de poliéster sob estiramento foram feitos por Moore [122].

Ambos os métodos podem se mostrar interessantes em diferentes situações (o primeiro deve ser mais útil quando necessitarmos trabalhar em ambientes que não permitam a ocorrência do segundo mecanismo, tal como em pigmentação de papéis).

O segundo ainda inclui a vantagem de se eliminar a etapa de aquecimento a alta temperatura, na síntese das partículas.

Na figura 20.b, a opacificação se inicia em algumas regiões das partículas e se propaga discretamente para outras partes. Isto é causado, claramente por mudanças morfológicas repentinas (formação de vazios) nesses locais e não por mudanças de índice de refração durante a secagem, por evaporação do solvente, como poderia ser sugerido. Este último processo produziria um aumento pequeno, gradual e um razoavelmente homogêneo contraste de opacidade entre as partículas e a matriz polimérica do filme.

A diferença nos níveis de refletância em filmes de acrílico e PVAC pigmentados somente com fosfato de alumínio também mostra um resultado interessante: o processo de opacificação que ocorre nas partículas originais durante a secagem do filme é influenciado pelo tipo de látex que é utilizado como matriz polimérica.

Uma diferença existente entre o látex PVAC e o acrílico é a plasticidade final dos filmes: o primeiro mantém-se bem mais plástico mesmo após vários meses de secagem, se comparado com o látex acrílico. Esta plasticidade é marcada pela grande afinidade desde polímero pela água. Isto já é um fato tão bem conhecido que torna as tintas imobiliárias acrílicas mais indicadas para exteriores, enquanto que as tintas PVA (com PVAC) indicadas para interiores.

A não ocorrência de opacificação na resina epoxi indica que, para que este fenômeno ocorra, é necessário que se forneça água, ou um solvente de natureza similar, às partículas. Além disso, a não ocorrência de opacificação fora de filmes mostra a necessidade da existência de uma matriz externa à partícula durante sua secagem.

A matriz polimérica tem o importante papel de fornecer rigidez da parede externa das partículas durante a secagem e de, após seca, formar um sistema trifásico

(resina-vazios-pigmento) muito mais capaz de espalhar luz do que os sistemas em que o meio externo acaba preenchendo os vazios, resultando num sistema bifásico. Este último fenômeno ocorria quando observávamos por microscopia ótica, as partículas umedecidas em solventes e imersas em Nujol, que iam gradualmente perdendo a opacidade à medida que secavam.

Os vazios observados na figura 24.c e 24.d (MEV), não se parecem com as bolhas observadas nas partículas de fosfato de alumínio opacificadas a alta temperatura. Uma estrutura desse tipo provavelmente não seria obtida por simples aquecimento a alta temperatura, pois, devido à sua forma, colapsaria, a menos que a superfície externa da partícula fosse extremamente rígida. Estas estruturas de vazios, são os responsáveis pelos pontos escuros, indicadores da opacificação, que surgem durante a secagem dos filmes.

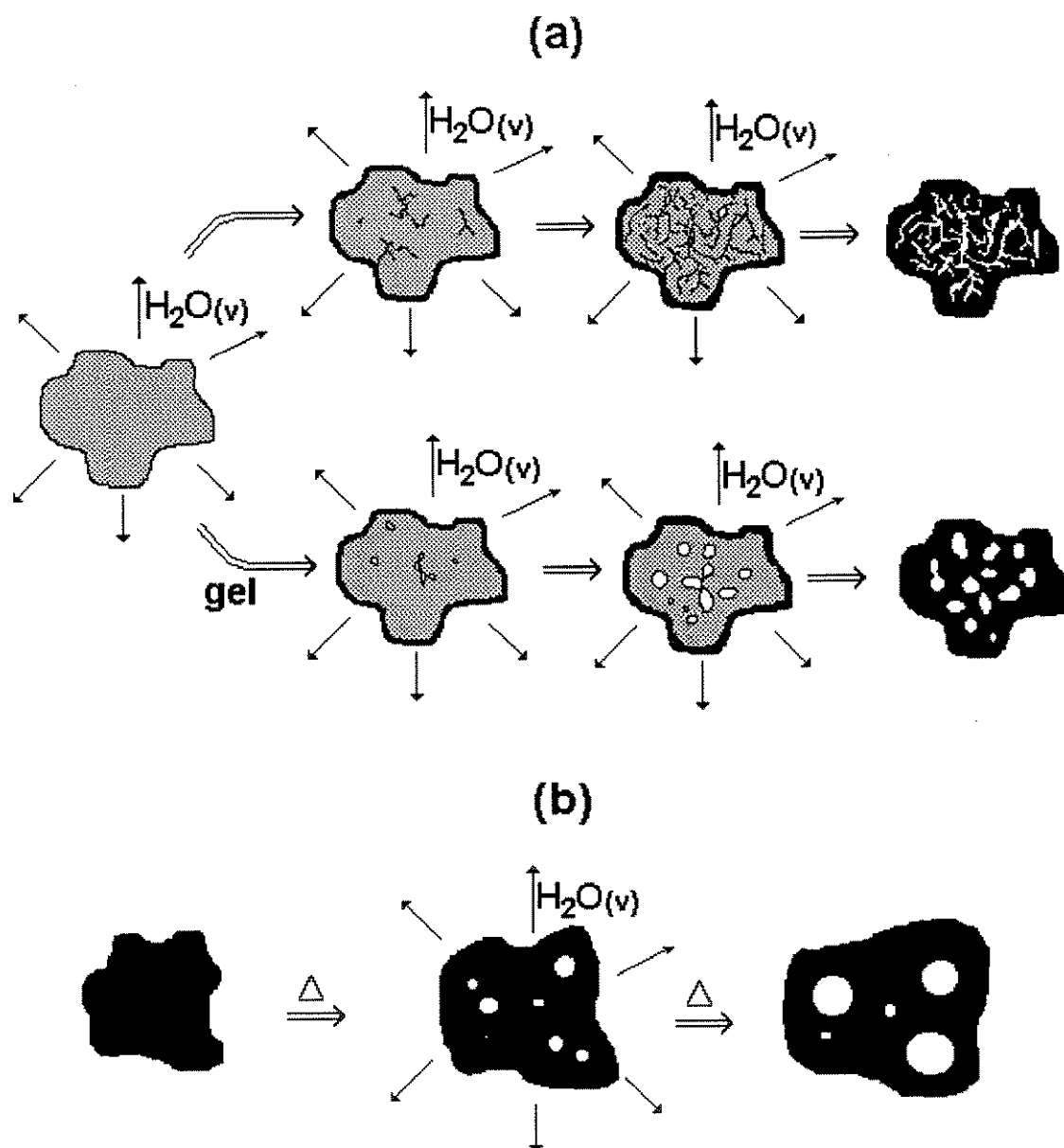
Através destes resultados, nota-se que, para que haja auto-opacificação das partículas de fosfato de alumínio, é necessário que haja:

- um sistema que intumescça as partículas (aquoso, pois tentativas de se utilizar sistema polimérico não aquoso — resina epóxi — para auto-opacificar partículas também não tiveram sucesso);
- fornecimento de rigidez externa (segue o modelo de uma superfície externa da partícula, rígida), quando seca, e que a resina não tenha acesso aos vazios das partículas;
- uma secagem diferencial das partículas, formando vazios.

Neste mecanismo, a matriz macromolecular age nos segundo e terceiro itens. As imagens do MET mostraram que um número maior de trincas internas promovem maior opacidade (este efeito foi maior quando havia detergente na solução intumescedora).

Durante a formação do filme de látex, na etapa em que a água está sendo evaporada para diminuir as distâncias entre partículas, se promove a etapa de intumescimento das partículas de pigmento. A etapa posterior consiste na percolação entre as partículas de látex (que coalescem) e de pigmento. Finalmente, quando a secagem se dá por difusão de solvente através da matriz e as macromoléculas rearranjam-se espacialmente para formar um meio mais contínuo, entrelaçando-se as cadeias, ocorre também a secagem do pigmento, cujo volume está comprometido com o espaço permitido pela matriz, que variará com a plasticidade da mesma. Daí as transformações no pigmento dependerão da capacidade da matriz em acomodar

melhor ou pior as mudanças de volume da partícula, sob secagem, o que depende de suas propriedades viscoelásticas.



Fi

gura 29- Modelo esquemático da formação de vazios em:

a) auto-opacificação de partículas em filme de látex, a temperatura ambiente; superior: formação de vazios por fratura; inferior: formação de vazios pelo enrijecimento da superfície seguido de contração da matriz.

b) partículas aquecidas (formação de bolhas).

Assim, o tipo de meio imediatamente externo às partículas é de importância crucial no grau de cobertura dos filmes resultantes, assim como na rigidez do filme final.

Uma reversibilidade parcial do fenômeno foi observada nos filmes de PVAC, quando expostas à água. Este filme possui grande afinidade com a água (fato comprovado pela não utilização de suas tintas em exteriores), propiciando o re-entumecimento das partículas. Durante a secagem, o fenômeno de auto-opacificação se repete.

Conseguimos então, propor modelos que se adequam muito bem às evidências e, logicamente, podem estar sujeitos a modificações (ou confirmações) à medida que novas informações são coletadas. Um estudo mais profundo, com modelagem matemática e termodinâmica pode ser objeto futuro de estudo deste sistema.

6.5- Desempenho ótico dos fosfatos de alumínio

Como pigmento branco, o fosfato de alumínio possui algumas vantagens:

- não absorve na região do UV, que é um dos principais problemas do rutilo (que causa foto-oxidação catalítica). Alguns estudos e produtos inclusive tentam otimizar características da partícula como de superfície e tamanho de partícula, para minimizar este efeito [123];
- apresenta boa performance como um extensor, e tem a capacidade de formar poros fechados a temperaturas mais baixas que os polifosfatos;
- apresenta uma boa resistência à intempérie e a testes de estocagem, inclusive melhorando a dispersão dos pigmentos.

O tratamento térmico produz pós opacos que podem eventualmente ser utilizados na maioria dos sistemas pigmentados, como papéis e polímeros termoplásticos, enquanto a formação de vazios *in-situ* é mais prática para pigmentar tintas baseadas em água como solvente, evitando a etapa de aquecimento, no processo de fabricação das partículas.

Uma questão, a esta altura, é sobre a possibilidade da substituição total de TiO_2 por fosfato de alumínio. Até agora, filmes sem TiO_2 apresentam níveis de cobertura insuficientes, devido ao pobre empacotamento das partículas de fosfato de alumínio no filme, o que leva à existência de áreas grandes vazias, facilmente observadas no microscópio. Isto pode ser observado pela tabela de resultados óticos: K/S de fosfatos

é da ordem dos valores típicos para extensores, e o índice de opacidade é menor, apesar do índice de brancura não ser tão baixo.

Parte do problema se deve ao mau empacotamento das partículas de fosfato, que resulta num filme com muitos vazios, como visto na figura 22.

O problema poderia ser resolvido com uma otimização da distribuição de tamanhos do fosfato de alumínio.

Observa-se que as partículas de fosfato de alumínio são grandes, se comparadas com as dos pigmentos convencionais como o rutilo. Mas isto é aceitável se considerarmos que as estruturas espalhadoras, são, na verdade, os vazios, cujas dimensões e formas determinam os valores de S.

A polidispersidade dos tamanhos de partícula do fosfato de alumínio pode ser usada também de uma forma sinérgica para melhorar a dispersão dos pigmentos e não apenas suas característica óticas [124].

O fosfato de alumínio constituiu filmes que mostravam boa resistência à intempérie mesmo utilizando-se partículas sem tratamento anti-degradação, como normalmente se faz com o rutilo.

Os ensaios de estocagem mostraram que o fosfato de alumínio não altera suas propriedades de opacificação em filmes mesmo que permaneça por muito tempo em contato com látex. Este contato parece ainda ajudar na opacificação, talvez por permitir um entumescimento mais acentuado das partículas.

6.6- Outras características do fosfato de alumínio

As partículas de fosfato de alumínio são grandes se comparadas com as partículas de pigmento convencionais como o rutilo. Para aplicações como pigmentos opacos em filmes de tintas ou onde o corpo pigmentado tem dimensões grandes, este fato não apresenta grande peso, pois o fator decisivo no bom espalhamento de luz dessas partículas é a dimensão dos vazios e interfaces espalhadoras e não o tamanho das partículas em si.

Logicamente, aplicações para a coloração de plásticos e papel apresentariam maiores restrições, já que o sucesso do uso de pigmentos durante processos como a extrusão acaba dependendo de um tamanho pequeno dos pigmentos.

A área específica dos fosfatos sintetizados neste trabalho é razoavelmente alta, mas como a caracterização granulométrica, este valor deve variar de acordo com o processo de síntese (moagem). A sua massa específica, no entanto, é baixa. Isto pode ser uma vantagem, pois se necessitaria uma menor massa de pigmento para um certo volume de filme.

Existe um parâmetro denominado textura dos pigmentos. A textura normalmente se refere à facilidade ou à dificuldade com que um pigmento pode ser rodeado por um veículo em uma dispersão efetiva. Segundo Carr [73], a textura podem ser descrita, em óleo, como:

$$\text{Texture rating} = S/Y^*$$

onde, S= área específica (m^2/g) e Y = absorção de óleo (g óleo/ 100g pigmento);

A absorção de óleo fornece dois tipos de informação, uma, é a quantidade de óleo necessária para recobrir a superfície das partículas a outra, é a quantidade para preencher os vazios entre as partículas cobertas.

Para a maioria dos pigmentos com para partículas entre $\sim 0,1\text{-}0,2\ \mu\text{m}$, $S/Y = 1,0$ pois $x=0,15$. Para os demais, S/Y variam de 0,2 a 2,0.

No caso do fosfato, a classificação de Carr é de $S/Y < 1$, ou seja, o fosfato pode se quebrar durante a dispersão e suas partículas apresentarão tendência a se dispersar mais facilmente (o que foi constatado experimentalmente).

A maneira como o volume total é preenchido pelas partículas de pigmento é diferente de caso a caso, devido à diferença de tamanho e forma dos poros e a distribuição de tamanho das partículas de pigmento. É óbvio que os efeitos da pigmentação e dos espaços interpartículas dependem da quantidade de pigmento disperso, que pode ser expresso, por exemplo, pelo PVC, muito usado pela indústria de tintas.

O conceito de PVC crítico, o CPVC, é essencial ao entendimento das relações interpartícula e interporos.

Existem muitas definições e meios de se calcular CPVC, mas Stieg [26], propôs um conceito muito útil, dizendo que o CPVC de qualquer partícula poderia ser calculado convertendo-se os resultados do teste de absorção de óleo.

* A teoria sobre textura é mostrada no apêndice A.

Normalmente, os pigmentos indicados para formulação com alto PVC, possuem invariavelmente alta absorção de óleo, pois as camadas de resina adsorvidas provêm uma diluição que retêm a eficiência de espalhamento sob as condições de forte empacotamento.

Uma parte da resina também pode penetrar na partícula, o que explica a diferença de absorção de óleo em partículas de aproximadamente o mesmo tamanho, de TiO_2 . [26];

Na maioria dos casos, observa-se um máximo, um ponto ótimo, onde ocorre o máximo empacotamento: uma combinação de pigmento, extensor e uma mínima quantidade de resina requerida. Além disso, para um mesmo pigmento, a altura desses picos (em gráficos CPVC versus porcentagem de volume de pigmento), ou seja, o PVC máximo aumenta com o tamanho das partículas do extensor.

A condição de máximo empacotamento é desejável para algumas propriedades de tintas, como em coberturas com anti-chamas, e indesejável para outras, tais como flexibilidade e coesão. O uso de uma mínima quantidade de resina diminui custos, já que normalmente estas são mais caras que a maioria dos pigmentos comuns.

O fosfato de alumínio entra na classe dos pigmentos que absorvem muito óleo, por isso, seu CPVC é alto e ele deve ser usado para formulações de alto PVC. Isto deve baixar os custos de gastos em resinas.

Vale lembrar que todos os filmes produzidos neste trabalho utilizaram $\text{PVC}=20\%$, que é um valor que é no mínimo, a metade do utilizado comercialmente. A um PVC mais alto, o fosfato de alumínio deve propiciar uma substituição maior de rutilo (já que há mais partículas espalhando luz).

7) CONCLUSÃO

Partículas amorfas de fosfato de alumínio podem ser transformadas em bons espalhadores de luz, mediante o seu aquecimento ou a sua secagem em filmes poliméricos. Tal poder de espalhamento de luz se deve às estruturas de vazios que se formam internamente à partícula, transformando-os em sistemas multifásicos com desuniformidades de índices de refração. A morfologia de tais estruturas e o processo de sua formação são diferentes, no tratamento térmico e na secagem de filmes. O fosfato de alumínio pode ser um bom substituto parcial ou extensor do rutilo, pois o poder de cobertura dos filmes não mostra quedas significativas mesmo substituindo o rutilo em 80% do volume.

O fosfato pode ser usado para opacificação sob tratamento térmico a temperaturas mais baixas (450°C) do que as usadas para tratar compostos de polifosfato de alumínio (600°C).

A caracterização da superfície mostra que cargas superficiais de partículas podem ser alteradas desde valores positivos a negativos somente mudando-se o pH em uma faixa estreita. Assim, sua superfície pode ser modificada de acordo com as aplicações requeridas.

Sendo estes sólidos amorfos, podem ser sintetizados de maneira extremamente simples, resultando uma variedade muito grande de fosfatos de alumínio amorfos, com diferentes composições e características que permitem explorar suas aplicações em muitas áreas.

Neste projeto, chegamos a um bom conhecimento das partículas para aplicação como pigmento branco em tintas. Pode-se dizer que o principal resultado foi a possibilidade de uso destas partículas de fosfato de alumínio com a descoberta de uma nova maneira de se obter filmes opacos, sem que as partículas necessitassem de tratamento térmico. Para explicar este processo, foi proposto um modelo morfogenético.

Trabalho adicional está sendo feito agora, neste laboratório, para verificar se as propriedades descritas neste trabalho podem ser estendidas para outros sólidos amorfos e verificar os modelos morfogenéticos aqui descritos.

Nota: A preparação de fosfato de alumínio estudada nesta tese está protegida pela patente INPI 9400746 [125].

APÊNDICE A:

A textura normalmente se refere à facilidade ou à dificuldade com que um pigmento pode ser rodeado por um veículo em uma dispersão efetiva. Segundo Carr [73]; a textura pode ser descrita, em óleo, como:

$$\text{Texture rating} = S/Y$$

onde, S= área específica (m^2/g) e Y = absorção de óleo (g óleo/ 100g pigmento);

A absorção de óleo acessa dois tipos de informação, uma, é a quantidade de óleo necessária para recobrir a superfície das partículas (fração x), outra, é a quantidade para preencher os vazios entre as partículas cobertas (fração 1-x).

Então x.Y é a quantidade de óleo requerida para cobrir 100 g do pigmento, com uma camada monomolecular para uma completa dispersão.

A expressão $(x.Y/100)(N/M)$ fornece o número de moléculas de óleo necessárias para cobrir uma superfície de $(x.Y/100)(N/M)D$ (angstrom ao quadrado) onde N é o N. de Avogadro, M é a massa molecular do óleo e D é a área seccional da molécula do óleo linseed em angstroms).

$$\text{A área específica é dada em } S = (x.Y/100)(6.10^{23}/M).10^{20} = 60.x.YD/M$$

$$S/Y = 60.x.D/M$$

M = 873 baseado no principal constituinte ácido, ácido linoleico. D é determinado pela Paint Research Station, Inglaterra, como 10 nm, pelos experimentos de Langmuir.

$$S/Y = 6,84.x$$

Tira-se o valor de x, para vários tamanhos de pigmentos. e os valores de x aumentam rapidamente quando o tamanho de partícula diminui. Na maioria dos pigmentos, $S/Y = 1,0$ pois $x=0,15$ em partículas de $\sim 0,1-0,2 \mu\text{m}$. Nos demais, S/Y variam de 0,2 a 2,0.

Segundo Carr, se $S/Y > 1,0$ a quebra dos agregados de partícula é incompleta e a textura é mais dura (harder) que a normal.

Se S/Y é igual a 1,0, a quebra dos agregados do pigmento é completa e o pigmento está completamente disperso, textura normal;

Se $S/Y < 1,0$, a quebra é completa e alguns cristais básicos ou partículas foram fraturadas expondo superfícies novas. Estes pigmentos conferem uma textura mais leve.

A prova experimental da interpretação acima depende da investigação experimental do real grau de dispersão das partículas no sistema óleo/pigmento, mas progressos nessa área ainda são limitados.

8) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- SCHIEK, R.C., "Pigments (Inorganic)" In: *Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: John Wiley and Sons, 1982, Vol 17, p.788-838;
- 2- MITTON, P.B., "Opacity, hiding power and tinting strength" In: Tample C. Patton (editor). *Pigment Handbook*, New York: John Wiley and Sons, Vol III, 1973; p.289-339;
- 3- BRAUN, J.H., "A tecnologia do pigmento branco", *Tintas e Vernizes*, XXXIV (139), 27-35, (1994);
- 4- PATTON, T.C., "Sieving" In: Tample C. Patton (editor). *Pigment Handbook*, New York: John Wiley and Sons, Vol III, 1973; p.37-41;
- 5- ALLEN, T. *Particle size measurement*, London: Chapman and Hall, 1968;
- 6- BAFOUR, J. e HUCHETTE, D., "Cost-effective use of TiO_2 in decorative paints", *Paint & Ink International*, (Jan/Feb) p.S2 (1995);
- 7- KERKER, M., *The scattering of light*, New York: Academic Press, 1969, Caps 3 e 4;
- 8- VASALOS, I. A., "Effect of separation distance on the optical properties of dense dielectric particle suspensions", Ph.D.-Thesis, MIT, Cambridge, 1969 *apud* [2];
- 9- RICHARDS, L. W., "The calculation of the optical performance of paint films", *Journal of Paint Technology* 42 (544), 276-286 (1970) *apud* [2];
- 10- ROSS, W.D., "Kubelka-Munk formulas adapted for better computation", *Journal of Paint Technology* 39 (511), 515-521 (1967);
- 11- KUBELKA, P. e MUNK, F., *Zeitschrift für technische Physik*, 12, 593 (1931) *apud* Kubelka, P. "New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I", *Journal of the Optical Society of America*, 38 (5), 448-457 (1948);
- 12- KAMPFER, W.A., "Titanium Dioxide" In: Tample C. Patton (editor). *Pigment Handbook*, New York: John Wiley and Sons, Vol III, 1973, p. 1-35;
- 13- REILLEY, D., Comentário na "Reader Reply Service" No. B105, *Paint & Ink International*, (Jan./Feb.), p. S1, (1995);
- 14- SEYMOUR, R.B., "New horizons in coatings technology: 1990", *Journal of Coatings Technology*, (63) No. 800, September, 89-92 (1991);
- 15- "Reader Reply Service No. B106", *Paint & Ink International*, (Jan./Feb.), p. S1, 1995;
- 16- GRAAFF, A.G.V.B. "O mercado brasileiro de tintas e a década de 90", *Anais do 2º Congresso Internacional de Tintas*, vol I, 1990;
- 17- CARR, W., "Improving the physical properties of pigments" In: Tample C. Patton (editor). *Pigment Handbook*, Nova York: John Wiley and Sons, Vol III, 1973, p. 32-33;
- 18- SARDO, J.M. e FAZENDA, J.M. "A indústria de tintas em consonância com a modernidade no Brasil", *Anais do 4º Congresso internacional de Tintas*, vol I, 1995;
- 19- CORONADO, M. *Tintas e Vernizes*, 101, 34, (1990);
- 20- DEBYE, P., ANDERSON, H.R. and BRUMBERGER, H., "Scattering by an inhomogeneous solid (II) correlation function and its application", *Journal of Applied Physics*, 28, 679-683, (1957);
- 21- SEINER, J.A., GERHART, H.L., "Light scattering from microvoids. Formulation technique for polymer coatings" *FATIEPEC Congress*, 11, 127-39 (1972) *apud* Chemical Abstracts 83 (1975) 195271h;
- 22- KERKER, M., COOKE, D.D., ROSS, W.D., "Pigmented microvoid coatings - theoretical study of three models", *Journal of Paint Technology*, 47 (603), 33-42 (1975);
- 23- RANKIN, J.K., "Factors affecting opacity, color and gloss of thermosetting powders coatings", *JOCCA - Journal of Oils and Color Chemists' Association*, 3, 119-125 (1973);
- 26- RAMAIAH, M.S., FUNKE, W., "Thermal stability of microvoid coatings", *JOCCA - Journal of Oils and Color Chemists' Association*, 64, 191-197 (1981);

- 25- FISHMAN, R.S., KURTZE, D.A., BIERWAGEN, G.P., "Pigment inhomogeneity and void formation in organic coatings", *Progress in Organic Coatings*, 21, 387-403 (1993);
- 26- STIEG Jr., F.B., "Pigment/binder geometry (interparticulate relationships)" In: Tampe C. Patton (editor). *Pigment Handbook*, New York: John Wiley and Sons, Vol III, 1973, p. 203-217;
- 27- Röhm and Haas, U.S. Patent 4, 427, 836;
- 28- Japan Synthetic Rubber, U.S. Patent 4, 798, 691;
- 29- Japan Synthetic Rubber, J. P. Kokai, 62-127336;
- 30- TAKARABE, K., "Function of hollow resin pigments and their application", *Hyomen* 26, 392 (1988) *apud* Chemical Abstracts 109 (1988) 172141g;
- 31- FASANO, D.M., "Use of small polymeric microvoids in formulating high PVC paints", *Journal of Coatings Technology*, 59 (752), 109-116 (1987);
- 32- HEMENWAY, C.P., LATIMER, J.J., YOUNG, J.E., "Hollow-sphere polymer pigment in paper coating", *Tappi Journal*, 68, 102-105 (1985);
- 33- RAMIG, B.A., RAMIG, P.F., "Plastic pigment: a novel approach to microvoid hiding, effect of composition on latex paint performance", *JOCCA - Journal of Oils and Color Chemists' Association*, 64, 439-447 (1981);
- 34- DURBIN, D.P., EL-ASSER, M.S., VANDERHOFF, J.W., "Surface sealing of microvoid latex paints by exclusion of small diameter latex particles", *Industrial Engineering and Chemistry, Product Research & Development*, 23, 569-572 (1984);
- 35- VANDERHOFF, J.W., PARK, J.M., EL-ASSER, M.S., "Preparation of soft hydrophilic polymer core/hard hydrophobic polymer shell particles for microvoid coatings by seeded emulsion polymerization", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 201 (APR), 199 (1991);
- 36- OKUBO, M., ICHIKAWA, K., FUJIMURA, M. "Production of submicron-size multi-hollow polymer microspheres by stepwise alkali/acid method", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 201 (APR), 199 (1991);
- 37- OKUBO, M., ANDO, M., KATSUTA, Y., MATSUMOTO, T. and YAMADA, A., "Studies on suspension and emulsion. 48. Anomalous composite polymer emulsion particles with voids produced by seeded emulsion polymerization", *Journal Polymer Science and Polymer Letters*, 19, 143 (1981);
- 38- RENNEL, C. , RIGDAHL, M., "Enhancement of the light-scattering ability of coatings by using hollow pigments", *Colloid and Polymer Science*, 272, 1111-1117 (1994);
- 39- KAWAHASHI, N., MATIJEVIC, E., "Preparation of hollow spherical-particles of yttrium compounds", *Journal of Colloid and Interface Science*, 1, 143 (1991);
- 40- KAWAHASHI, N., PERSSON, C. , MATIJEVIC, E., "Zirconium compounds as coatings on polystyrene latex and as hollow spheres", *Journal of Materials Chemistry*, 1 (4), 577-582 (1991);
- 41- HAMANURT, M., LEONG, K.W. "Generation of monodisperse mettalic, metal oxide and carbon aerosols", *Journal of Aerosol Science*. 18, 175 (1987);
- 42- DURAND-KEKLIKIAN, L., PARTCH, R. E., "Microencapsulation of oil droplets by aerosol techniques - I. metal oxide coatings", *Journal of Aerosol Science*, 19, 511 (1988);
- 43- LIMA, E.C.O. e Galembeck, F. "Particles of aluminum metaphosphate containing closed pores. Preparation, characterization and optical properties", *Colloids and Surfaces*, 75, 65-75 (1993);
- 44- LIMA, E.C.O. protocolo, INPI n. 9.104.581;
- 45- KANEKO, K., ISOBE, H., KATORI, T., et alli. "Microporous silica microballoons", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 74, 47-55 (1993);

- 46- ROTH, C., KÖBRICH, R., "Production of hollow spheres", *Journal of Aerosol Science*, 19 (7), 939-942 (1988);
- 47- TIAN-HU, H., "A theory of the appearance and growth of the micro-spherical void", *International Journal of Fracture*, 43, R51-R55 (1990);
- 48- HORGAN, C.O., ABEYARATNE, R., "A bifurcation problem for a compressible nonlinearly elastic medium - growth of a micro-void", *Journal of Elasticity*, 16, 189-200 (1986);
- 49- STRAWBRIDGE, K.B., HALLET, F.R. "Polydisperse Mie theory applied to hollow latex spheres: An integrated light-scattering study", *Canadian Journal of Physics*, 70, 401-406 (1992);
- 50- JAZBI, B., WICKRAMASINGHE, N.C., "Scattering by low-refractive index dielectric spheres and cylinders compared with rigorous calculations for hollow particles", *Astrophysics and space Science*, 179, 303-311 (1991);
- 51- FAZENDA, J.M. (editor) *Tintas e vernizes- ciência e tecnologia*, São Paulo: Abrafati, Vol 1, 1993;
- 52- TOY, D.F., *The Chemistry of Phosphorus*, Oxford: Pergamon Press, 1973;
- 53- CORBRIDGE, D.E.C. *Phosphorus: an Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, Amsterdam: Elsevier, 1990;
- 54- HUDSON, R. B. e DOLON, M. J., "Phosphoric acid and phosphates", in Eckrath, D. e Grayson, M. (editores). *Enciclopedia of Chemical Technology*, New York: John Wiley and Sons, 1982. Vol 17, p.426-427;
- 55- ELLIOT, S.R., *Physics of Amorphous Materials*, Longman Scientific & Technical, 1989, pag. 1, Cap. 1;
- 56- ABREU FILHO, P. P., GALEMBECK, F., GANDRA, F. C. G., et alli. "Genesis of a solid foam: Iron (III) metaphosphate transformation in sol-gel crystallization processes", *Langmuir* 6, 1013 (1990);
- 57- LIMA, E.C.O. Tese de mestrado, Instituto de Química- UNICAMP, 1991;
- 58- BOX, G. et alli. *Statistics for Experimenters*, New York: Wiley-Interscience, 1987, cap.10;
- 59- BEPPU, M.M., LIMA, E.C.O., GALEMBECK, F., "Aluminum Phosphate Particles Containing Closed Pores. Preparation, Characterization and Use as a White Pigment", *Journal of Colloid and Interface Science*, 178 (1), 93-103 (1996);
- 60- DEE, F.S. e ETTRE, L.S., *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*. New York: Interscience Publisher, Vol 17, 1973, p. 82-84;
- 61- LAWES, G., *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, London: John Wiley & Sons, 1987;
- 62- GOLDSTAIN, J.I., NEWBURRY, D.E., ECHLIN, P. et alli. (editor) *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, New York, Plenum Press, 1992, Cap. 3 e 8;
- 63- MURRAY, J.W., "The transmission electron microscope - Its role in pigment technology". In: Tamplin C. Patton (editor). *Pigment Handbook*, New York: John Wiley and Sons. Vol III, 1973, p. 77- 87;
- 64- MONTAGNE, L., VAST, P., PALAVIT, G., "Thermal analysis characterization of the reactions of metaphosphate glasses used as binder for oxides", *Thermochimica Acta*, 204, 61-68 (1992);
- 65- RITTER, H.S., "Surface Properties of Titanium dioxide pigments". In: Tamplin C. Patton (editor). *Pigment Handbook*, Nova York, John Wiley and Sons. Vol III, 1973, p. 169-184;
- 66- ETTRE, L.S., "Surface Measurement by gas adsorption". In: Tamplin C. Patton (editor). *Pigment Handbook*, Nova York, John Wiley and Sons. Vol III, 1973, p. 139-156;

- 67- HUNTER, R.J., *Zeta potential in colloid science - principles and applications*, New York: Academic Press Inc., 1981;
- 68- Manual do aparelho PenKem System 3000- automated electrokinetics analyzer;
- 69- KINSMAN, S., "Coulter Counter - measurement of particle size". In: Tample C. Patton (editor). *Pigment Handbook*, Nova York, John Wiley and Sons. Vol III, 1973, p 101-106;
- 70 - ASTM E 20 (85), "Particle size analysis of particulate substances in the range of 0.2 to 75 micrometers by optical microscopy", Annual Book of ASTM Standards;
- 71- ALLEN, T., *Particle size measurement*, London: Chapman and Hall, 1968;
- 72- CADLE, R.D., *Particle size, theory and industrial applications*, Reinhold, New York: Chapman and Hall, London, 1965;
- 73- CARR, W., "Pigment Powders and dispersions - Measurement and interpretation of their physical properties". In: Tample C. Patton (editor). *Pigment Handbook*, Nova York, John Wiley and Sons. Vol III, 1973;
- 74- ASTM D1483-84 (método Gardner-Coleman), Annual Book of ASTM Standards;
- 75- ASTM D234-82 (1987) Annual Book of ASTM Standards;
- 76- BOXALL, J. et alli. *Paint formulation, principles and practice*, New York: Industrial Press, 1980;
- 77- ASTM D1005-84, Annual Book of ASTM Standards;
- 78- BILMEYER Jr, F. W., In: R. F. Gould (Editor), *Industrial Color Technology*, Advances in Chemistry Series 107, Washington: 1971, p. 23;
- 79- Instruction Manual of 1020 Macbeth Color Eye instrument, Section 5;
- 80- ASTM E-313-73 (1979) Annual Book of ASTM Standards;
- 81- BRUEHLMAN, R.J., ROSS, W.D., "Hiding power from transmission measurements: theory and practice", *Journal of Paint Technology*, 41, No. 538, 584-596 (1969);
- 82-1989 (and 1993, for D-2745-93 method) Annual Book of ASTM Standards, volumes 06.01, 06.02, 06.03 and 14.02, ASTM, Philadelphia, 1989 and 1993;
- 83- HSU, P.H., "Interaction between aluminum and phosphate in aqueous solution." In: *Trace Inorganics in Water*. Washington, Advances in Chemistry Series nº73, American Chemical Society Publication, 1968. p. 125-127;
- 84- SATO, T e SATO, K., "Thermal decomposition of precipitates from aqueous aluminum phosphate solution by reaction with alkali", *Thermochimica Acta*, 184, 295-300, (1989);
- 85- NAKAMOTO, K. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, New York: Wiley-Interscience, 2nd edition, 1970;
- 86- NAKANISHI, K. e SOLOMON, P. *Infrared absorption spectroscopy*, San Francisco: Holden-day Inc., 2nd edition, 1977;
- 87- NOVAK, A. *Structure and Bonding*, 18, 1974, 177;
- 88- NAKAMOTO, K., MARGOSHES, M. e RUNDLE, R.E., "Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds", *Journal of the American Chemical Society*, 77, 6480-6486 (1955);
- 89- ALPERT, N.L., KEISER, W.E. e SZIMANSKI, H.A., *IR - theory and practice of infrared spectroscopy*, New York: Plenum Press, 2nd edition, 1964;
- 90- ASTM E 11-70, Annual Book of ASTM Standards;
- 91- ADAMSON, A.W., *Physical chemistry of surfaces*, New York: Wiley-Interscience 5th edition, 1960;
- 92- DAY, R.E., "The role of titanium dioxide pigments in the degradation and stabilization of polymers in the plastics industry", *Polymer Degradation and Stability*, 29, 73-92 (1990);
- 93- PATTON, T.C., "Paint rheology and pigment dispersion " In: Tample C. Patton (editor). *Pigment Handbook*, New York: John Wiley and Sons. Vol III, 1973, p. 391-408;

- 94- MARTIN, S.W., "Review of structures of phosphate glasses", *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 28, 163-205 (1991);
- 95- MOFFAT, J.B. "Phosphates as catalysts", *Catalysis Review - Science and Engineering*, 18 (2), 199-258 (1978);
- 96- MONTAGNE, L., VAST, P., PALAVIT, G., "Thermal analysis characterization of the reactions of metaphosphate glasses used as binder for oxides", *Thermochimica Acta*, 204, 61-68 (1992);
- 97- MONTAGNE, L., PALAVIT, G., DRAOUI, M., "Mechanism of polyphosphate gel formation in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ system", *Journal of non-crystalline solids*, 155, 115-121 (1993);
- 98- CHEUNG, T.T.P., WILLCOX, K.W., McDANIEL, M.P. et alii. "The structure of coprecipitated aluminophosphate Catalyst Supports", *Journal of Catalysis* 102, 10-20 (1986);
- 99- VOGEL, R.F., MARCELIN, G., "Preparation of Stoichiometric Aluminum Phosphate", *Journal of catalysis* 80, 492-493 (1983);
- 100- GALLACE, B. e MOFFAT, J.B., "A comparative catalytic study of stoichiometric metal phosphates", *Journal of Catalysis*, 76, 182 (1982) *apud* [99];
- 101- ITOH, H., TADA, A., "A response to Vogel and Marcelin", *Journal of catalysis*, 80, 494-495 (1983);
- 102- REBENSTORF, B., LIMBLAD, T., "Amorphous AlPO_4 as catalyst support - 2. Characterization of amorphous aluminum phosphates", *Journal of catalysis*, 128, 293-302 (1991);
- 103- REBENSTORF, B., LIMBLAD, T., "Amorphous AlPO_4 as catalyst support - 3. CO FTIR study of AlPO_4 impregnate with chromium", *Journal of catalysis*, 128, 303-310 (1991);
- 104- RASHKOVAN, I.L., KUZMINSKAYA, L.N., KOPEIKIN, V.A., "Thermal transformations in the aluminum phosphate binding agent", *Inorganic Materials*, 2 (3) 464-472, (1966);
- 105- MARCELIN, G., VOGEL, R.F., SWIFT, H.E., "Alumina-Aluminum phosphate as a large-pore support and its application to liquid phase hydrogenation", *Journal of catalysis*, 83, 42-49 (1983);
- 106- TSUHAKO, M., KASEGAWA, K., MATSUO, T. et alii. "Studies on preparations and physical properties of multivalent metal condensed phosphates VI - the effect of water content on the formation of various aluminum phosphates", *Chemistry letters*, 367-370, (1973);
- 107- SATO, T. "Thermal decomposition of aluminum hydroxides to aluminas", *Thermochimica Acta*, 88, 69-84 (1985);
- 108- HUNT, K. N., EVANS, J. R. G., WOODTHORPE, J., "Computer modeling of the origin of defects in ceramic injection molding", *Journal of Materials Science* 26, 292 (1991);
- 109- PINHEIRO, E. A., ABREU FILHO, P. P., GALEMBECK, F., SILVA E. C., VARGAS, H., "Magnetite formation and crystal formation of iron (III) hydroxide acetate. An ESR study", *Langmuir*, 3, 445 (1987);
- 110- LIMA, E.C.O., BEPPU, M.M., GALEMBECK, F., "Nanosized aluminum polyphosphate particles", *Langmuir*, 12, 1701-1703 (1996);
- 111- GALLACE, B., MOFFAT, J. B. "A comparative catalytic study of stoichiometric metal phosphate", *Journal of catalysis*, 76, 182-187 (1982);
- 112- MOFFAT, J.B. *Catalysis Review - Science and Engineering*, 18, 199 (1978), *apud* [111];
- 113- SEYAMA, T., EGASHIRA, M., SAKEMOTO, T., e ASO, I. *Journal of Catalysis*, 24, 76 (1972), *apud* [111];

- 114- Trabalhos deste laboratório, ainda não publicados de E.C.O. Lima, N.C.Masson. R. Cosso, R.M. Sassaki;
- 115- BOOLCHAND,P. e THORPE,M.F., "Glass-forming tendency, percolation of rigidity, and onefold-coordinated atoms in covalent networks", *Physical Review B*, 50 (14), 10366-10368, (1994);
- 116- PHILIPS, J.C., "Topology of covalent non-crystalline solids I: short-range order in chalcogenide alloys", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 34, 153-181 (1979);
- 117- ITOH, H. e TADA, A., "Coadsorption of ammonia and other bulky bases on aluminum phosphate", *Journal of catalysis*, 115, 244-246 (1989);
- 118- PAULKE,B.R., MÖGLICH,P.M., KNIPPEL,E. et alli. "Electrophoretic 3D-mobility profiles of latex particles with different surface groups", *Langmuir*, 11, 70-74 (1995);
- 119- KOSMULSKI,M e MATIJEVIC,E., "Zeta potential of anatase (TiO₂) in mixed solvents", *Colloids and Surfaces*, 64, 57-65 (1992);
- 120- LIMA, E.C.O.Tese de doutorado, Instituto de Química- UNICAMP, 1995;
- 121-TIWARI, G.P. e SINGH, J., "Effect of the proximity of the external surface on the growth characteristics of inert gas bubbles", *Journal of Nuclear Materials*, 185, 224-230 (1991);
- 122- MOORE, R.S., "Mechanistic investigations of delamination and microvoid formation in polyester composites", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 206 (AUG), 124;
- 123- PALMER,B.R., STAMATAKIS,P., SALZMAN,G.C. et alli. "Optimum particle size of titanium dioxide and zinc oxide for attenuation of ultraviolet radiation", *Journal of Coatings Technology*, 62, No. 789, 95-98 (1990);
- 124- TEMPERLEY, J., WESTWOOD, M.J., HORNBY, M.R. e SIMPSON, L.A., "Use of a mathematical model to predict the effects of extenders on pigment dispersion in paint films", *Journal of Coatings Technology*, 64 (809), 33-40 (1992);
- 125- BEPPU, M.M. e GALEMBECK, F. "Síntese de partículas ocas de fosfato de alumínio", INPI 9400746-2 (1994).